

水溶液中のレーザーアブレーションによるTiO₂ナノ粒子の合成

著者	渡部 明日香
著者別名	WATANABE Asuka
その他のタイトル	Synthesis of Titanium oxide nanoparticles by laser ablation in aqueous solution
ページ	1-67
発行年	2015-03-24
学位授与年月日	2015-03-24
学位名	修士(理工学)
学位授与機関	法政大学 (Hosei University)
URL	http://hdl.handle.net/10114/11745

2014 年度 修士論文

水溶液中のレーザーアブレーションによる
 TiO_2 ナノ粒子の合成

Synthesis of Titanium oxide nanoparticles by
laser ablation in aqueous solution

指導教授 石垣隆正

法政大学大学院 理工学研究科
応用化学専攻 修士課程

13R2129

ワタナベ ア ス カ
渡部 明日香

目次

第1章 序論

1.1 はじめに	1
1.2 諸言	2
1.2.1 酸化チタン(TiO_2)	2
1.2.1.1 結晶形	2
1.2.1.2 化学的性質	5
1.2.1.3 物理的性質	6
1.2.1.3.1 密度	6
1.2.1.3.2 硬度	6
1.2.1.3.3 電気伝導性	6
1.2.1.3.4 熱転位	6
1.2.2 TiO_2 粉末の合成方法	8
1.2.3 液相レーザーアブレーション	10
1.2.4 Nd:YAG レーザー	12
1.2.5 液相レーザーアブレーション法による TiO_2 粒子の合成	13
1.2.6 ゼータ電位	14
1.2.6.1 電気二重層とゼータ電位	14
1.2.6.2 ゼータ電位の pH 依存性	17
1.2.6.3 ゼータ電位の測定方法	18
1.3 実験	19
1.3.1 焼結体(ターゲット)の作製	19
1.3.1.1 TiO_2 焼結体作成方法	19
1.3.1.2 Nb-doped TiO_2 焼結体作成方法	19
1.3.2 レーザーアブレーション実験方法	20
1.3.3 分析法	21
1.3.3.1 透過型電子顕微鏡(TEM)観察	21
1.3.3.2 吸光度測定	21
1.3.3.3 ゼータ電位測定	21
1.3.3.4 X 線回折(XRD)分析	21
1.3.3.5 レーザーラマン顕微鏡観察	22

第2章 TiO_2 ナノ粒子の合成

2.1 酸性・中性・塩基性溶液中で合成した粒子について	23
2.1.1 TEM 観察・粒径測定	24
2.1.2 ゼータ電位測定	28
2.1.3 XRD 測定	30
2.1.4 結果と考察	31
2.2 H_2O_2 溶液中で合成した粒子について	34
2.2.1 TEM 観察・粒径測定	35

2.2.2 吸光度測定	37
2.2.3 ゼータ電位測定	38
2.2.4 XRD 分析	40
2.2.5 レーザーラマン顕微鏡観察	41
2.2.6 結果と考察	43

第3章 Nb-doped TiO₂ ナノ粒子の合成

3.1 Nb-doped TiO ₂ 焼結体について	46
3.1.1 XRD 分析	47
3.1.2 格子定数	48
3.2 Nb-doped TiO ₂ 焼結体を用いて合成した粒子について	49
3.2.1 TEM 観察・粒径測定	50
3.2.2 吸光度測定	53
3.2.3 ゼータ電位測定	54
3.2.4 XRD 分析	56
3.2.5 格子定数	57
3.2.6 結果と考察	58

第4章 結論

4.1 まとめ	61
4.2 参考文献	62
4.3 研究業績	65
4.4 謝辞	67

第1章 序論

1.1 はじめに

ナノ粒子は、量子サイズ効果によってバルクの状態では発現しない特異な光学特性・化学反応性・電気特性を示すため、新しい機能を有する構造体として研究が進められている。

酸化チタン(TiO_2)の代表的な多形としてルチル(Rutile)、アナターゼ(Anatase)、ブルカイト(Brookite)の3種の結晶相があり、ルチル型は高い可視光透過性と紫外光遮蔽性、アナターゼ型は高い光触媒活性という異なる特性を示す。従って、 TiO_2 の高機能化には、相選択性が重要である。

本研究では、ナノ粒子の合成方法として比較的簡便な液相レーザーアブレーション法に注目した^[1]。液相レーザーアブレーション法では、水や各種溶液中のターゲットにレーザー光を集光照射することにより、高温・高圧のプラズマブルームの発生、ターゲットの融解・蒸発を引き起こす。発生したブルームが拡張すると同時に、融解・蒸発により発生した化学種が周囲の溶液により急冷されることで核が生成し、その核が解離吸着を繰り返し、粒子が生成する方法である^[2-4]。

本研究では、様々な条件で液相レーザーアブレーション法による TiO_2 ナノ粒子の合成を行い、合成粒子の分散性や生成相に与える影響を調べた。

1.2 諸言

1.2.1 酸化チタン(TiO_2)

1.2.1.1 結晶形

酸化チタン(TiO_2)の結晶構造を Fig. 1.2.1.1 に示す。 TiO_2 は正方晶系のルチル(Rutile)、アナターゼ(Anatase)、斜方晶系のブルッカイト(Brookite)の 3 種の多形を有する。このうち、工業的に利用されているのはルチルとアナターゼで、ブルッカイトは学術的に取り上げられるのみで、工業面での利用はない。

TiO_2 結晶中の原子配列は、3 種の結晶形とも 1 個の Ti 原子を中心に 6 個の O 原子が配位し、酸素正八面体の稜が形成されている。ルチルは Fig. 1.2.1.2(a)に示すように八面体の二稜が共有され、C 軸方向に鎖状に伸びた構造をとる。また、アナターゼは Fig. 1.2.1.2(b)に示すように四稜共有の連なった構造、ブルッカイトは三稜共有構造をとる。

結晶の単位格子ユニットセルは、ルチルが TiO_2 の化学単位を 2 個含み、アナターゼが 4 個、ブルッカイトが 8 個含む構造となっている。3 結晶のユニットセルと結晶系のデータを Table 1.2.1 に示す。ルチルとアナターゼは正方晶系、ブルッカイトは斜方晶系である。また、1 mol あたりの体積はルチル、ブルッカイト、アナターゼの順に大きくなる^[5]。

結晶構成原子の化学結合のイオン性、共有性については Pauling の電子陰性度が広く普及している。Ti-O 結合のイオン性に関しては様々な報告があるが、イオン性・共有性ほぼ半々の結合と考えられている。また、8 面体の稜共有数が増加するほど、イオン性が減少すると言われており、イオン性はルチル、ブルッカイト、アナターゼの順に低下し、共有性が強くなる。

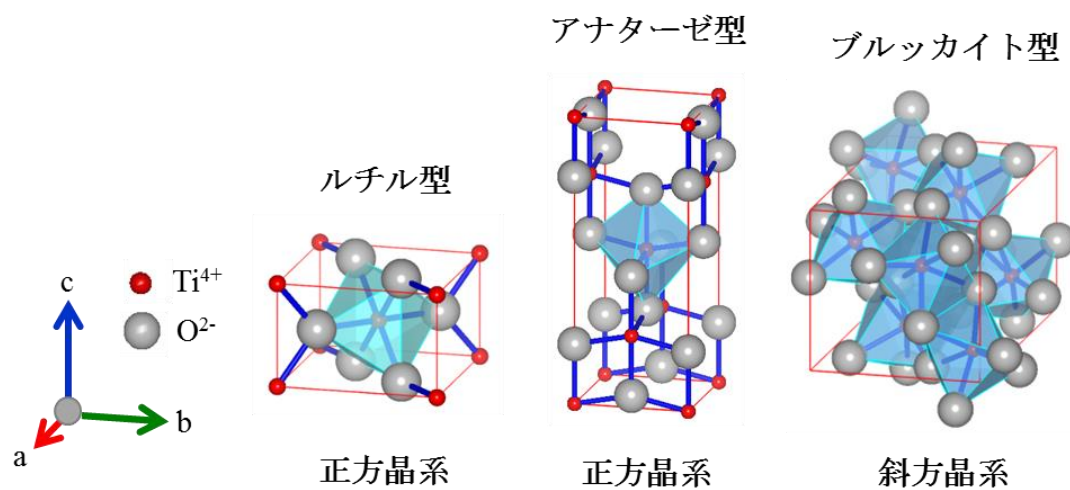


Fig. 1.2.1.1 TiO_2 の結晶構造

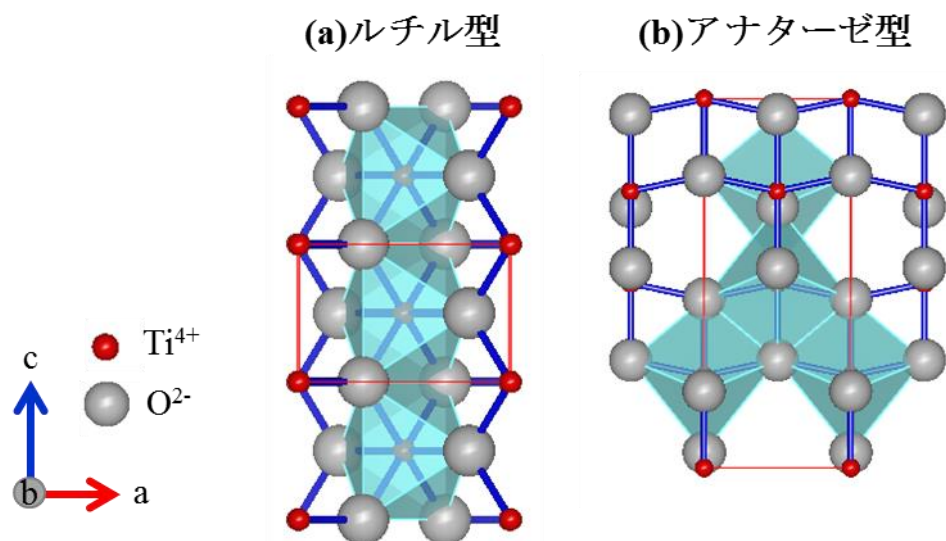


Fig. 1.2.1.2 TiO_2 結晶中の点共有と稜共有

Table 1.2.1 TiO₂ ユニットセルの比較

結晶特性		ルチル	アナターゼ	ブルッカイト
結晶系		正方晶系	正方晶系	斜方晶系
ユニットセルの堆積 [\AA^3]		62.4	136.1	257.6
TiO ₂ 1mol あたりの堆積 [\AA^3]		31.2	34	32.2
格子定数 [\AA]	a	4.5940*	3.7852**	5.45
	b	—	—	9.18
	c	2.9580*	9.5139**	5.15
Ti-O の原子間距離 [\AA]		1.946(4) 1.984(2)	1.937(4) 1.964(2)	1.99(1) 2.04(1) 1.94(1) 1.87(1) 1.92(1) 2.00(1)
平均		1.959	1.946	1.96

* TiO₂ 結晶構造ファイル ICDD データ(PDF カード番号 : 00-004-0551)参照

** TiO₂ 結晶構造ファイル ICDD データ(PDF カード番号 : 00-021-1272)参照

1.2.1.2 化学的性質

TiO₂は、ルチル、アナターゼともに、フッ酸、熱濃硫酸および熔融アルカリ塩に溶解するが、それ以外の酸、アルカリ、水、有機溶媒などには溶解しない。

また、常温・常圧下では、HF、SO₃、Cl₂、H₂S など反応性の強いガスと酸化チタンは反応することはないが、高温では HF と反応し TiF₄ となる。さらに還元剤の共存下高温で Cl₂ などハロゲンと反応し TiCl₄ などハロゲン化チタンを生成する。また、高温下、H₂、CO₂ などで還元されて低次酸化物に変化する。

TiO₂はこのように特殊条件下では他の物質と反応することはあるが、通常の使用条件下ではきわめて安定で、燃焼・暴発などの危険性は全くない。

また、製造工程上、硫酸法も塩素法も 800～1100 °C の熱処理を経ているため、TiO₂ 自身は 800 °C 以下の加熱による変質は本質的にない。

TiO₂ 自身は、このように反応性の乏しい酸化物であるが、市販製品には無機含水酸化物あるいは有機物の表面処理を施した顔料が多く、表面処理のない顔料では製造工程で添加した条件剤などが微量ながら残留している。この表面処理物質や条件剤が溶解あるいは反応し、加熱により変質することがある。例えば、表面処理した含水アルミナは pH4 以下、pH11 以上の水溶液に溶解し、含水硅酸も pH1 付近では解膠し、pH12 以上では容易に溶解する。また、加熱により含水アルミナは 500 °C 以上でアルミナに変化し、処理有機物はさらに低温で分解する。

1.2.1.3 物理的性質

TiO₂ の結晶形別の物理的諸性質を Table 2.3.3.1 に示す。

1.2.1.3.1 密度

顔料は展色材中に占める体積によって、顔料特性が発揮される。したがって、密度が低いほど重量当たりの顔料効率が高く、塗料に使用した場合には媒質との密度差が少ないほど、系内での沈降、色分れを起こし難く、好ましいといえる。TiO₂ は Table 1.2.1.3.2 に示したように有機顔料の密度 1.0～2.0 g/cm³ には及ばないが、ルチル 4.2 g/cm³、アナターゼ 3.9 g/cm³ と、無機顔料中では密度の低い部類に入る。

1.2.1.3.2 硬度

顔料の硬度は、展色材中への分散に際して分散機材質の摩耗やインキ印刷におけるドクターブレードの摩耗などに影響し、硬度の高い顔料は敬遠される場合がある。TiO₂ 顔料では、硬い粗粒の減少あるいは表面処理剤の緩衝効果によって摩耗を緩和することができる。

1.2.1.3.3 電気伝導度

一般に電気伝導度 10⁻⁸ mho/cm 以下を絶縁体、10³ mho/cm 以上を導体、両者の中間 10⁻⁸～10³ mho/cm の物質を半導体とよぶ。

TiO₂ は室温では完全な絶縁体であるが、これを加熱あるいは紫外線照射など外部から適当なエネルギーを加えると n 型半導体として作用する。

1.2.1.3.4 熱転位

TiO₂ の 3 種の多形のうち、ルチルが熱力学的に最も安定で、アナターゼ、ブルッカイトは加熱によりルチルに転位する。転位抑制剤や促進剤のない場合、アナターゼは 915±15 °C 以上でルチルに転位し、ブルッカイトは 650 °C 以上でルチルに転位する。この反応は不可逆でルチルからアナターゼ、ブルッカイト

に転位することはない。ルチルはさらに加熱すると 1825 °C で溶融する^[6]。

Table 1.2.1.3.1 TiO₂ の物理的性質

結晶構造	ルチル (Rutile)	アナターゼ (Anatase)	ブルッカイト (Brookite)
結晶系	正方晶系	正方晶系	斜方晶系
密度 [g/cm ³]	4.27	3.9	4.13
屈折率	2.72	2.52	2.63
モース硬度	7.0～7.5	5.5～6.0	5.5～6.0
比熱 [cal/°C・g]	0.169	0.169	
熱伝導率 [cal/cm/sec/°C]	0.148	0.43	
熱膨張係数 [×10 ⁻⁶ /°C]			
a 軸	7.19	2.88	
c 軸	9.94	6.64	
電気伝導度 [mho/cm]	10 ⁻¹³ ～10 ⁻¹⁴	10 ⁻¹³ ～10 ⁻¹⁴ 5.5×10 ⁻⁸ *	
誘電率	114	48	78**
融点 [°C]	1825	ルチルに転移	ルチルに転移

* at 500°C **a 軸方向

Table 1.2.1.3.2 各種顔料の比重

無機顔料	比重	有機顔料	比重
酸化チタン	3.6～4.2	トルイジンレッド	1.40～1.43
亜鉛華	5.4～5.7	リソールレッド	1.3～1.7
鉛白	6.4～6.9	トルイジンマルーン	1.58
リポトン	4.2～4.3	ハンザイエロー	1.46～1.58
カーボンプラック	1.8～2.1	ベンジジンイエロー	1.36
べんがら	4.5～5.1	マラカイトグリーン	2.63
鉛丹	8.6～8.9	ピグメントグリーン	1.47
黄鉛	5.3～7.6	シアニンブルー	1.51～1.64
カドミウムイエロー	4.0～4.8	ピーコックブルー	2.0～2.7
黄色酸化鉄	3.4～4.1	メチルバイオレット	1.4～2.5
群青	2.3～2.7		

1.2.2 TiO₂ 粉末の合成方法

TiO₂ 粉末の合成方法として、気相法ではフレイムスプレー法やプラズマ法、液相法では硫酸法やゾルゲル法、水熱反応法が例としてあげられる。そのなかでも、フレイムスプレー法と硫酸法が一般的に工業化されている。フレイムスプレー法は、液状の塩化チタンと酸素を高温で反応させ塩素ガスを分離することで TiO₂ を得る方法であり、高結晶性の粒子を得られることが特長としてあげられる。また、硫酸法はオキシ硫酸チタンの加水分解により得られた沈殿物を洗浄・乾燥・焼成することで TiO₂ を得る方法である。高結晶性の粒子が得られるフレイムスプレー法に対し、硫酸法で得られる粒子はそのままでは結晶性が低いいため、高結晶性の粒子を得るためには合成後の熱処理が必要となる。

フレイムスプレー法やプラズマ法において得られる粒子は、超高温で合成したにも関わらず、熱力学的に準安定相であるアナターゼ型 TiO₂ 粒子が主成分である^[7]。この現象について石垣らは、熱力学計算から、熔融 TiO₂ が急冷されて粒子が生成するとき、準安定相のアナターゼ型 TiO₂ が優先的に生成することを示した^[8,9]。Fig. 1.2.2 は、ルチル型 TiO₂ とアナターゼ型 TiO₂ に関して、それぞれの臨界核生成自由エネルギー(ΔG^*)を計算し、温度と $\Delta G^*_{\text{rutile}}/\Delta G^*_{\text{Anatase}}$ の関係を示したものであり、 $\Delta G^*_{\text{rutile}}/\Delta G^*_{\text{Anatase}}$ が温度に依存していることがわかる。Skapski らは、均一核生成は、Fig. 1.2.2 に斜線部で示した最大過冷却温度($0.81T_m$)～融点(T_m)で起きると報告している^[10]。この温度領域において $\Delta G^*_{\text{rutile}}/\Delta G^*_{\text{Anatase}}$ の値は 1 より大きい。つまり、準安定相であるアナターゼ型 TiO₂ の臨界核生成自由エネルギーが安定相であるルチル型 TiO₂ の臨界核生成自由エネルギーよりも小さいので、過冷却液体中に核が生成するときには、アナターゼ型 TiO₂ が優先的に生成する。

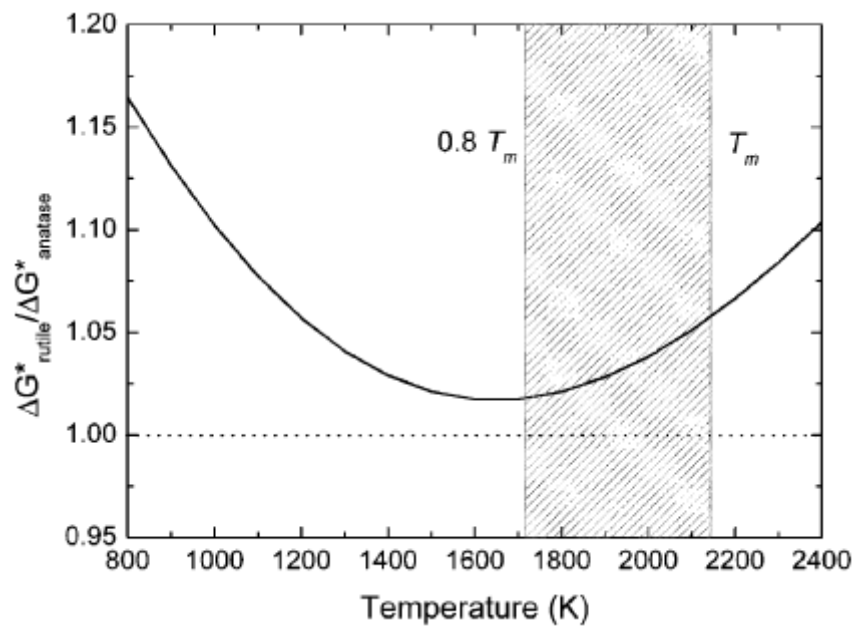


Fig. 1.1.2.2 ルチル型 TiO_2 とアナターゼ型 TiO_2 の
臨界核生成自由エネルギー(ΔG^*)

1.2.3 液相レーザーアブレーション法

液相レーザーアブレーション装置概略図及び合成プロセス^[11]を Fig. 1.2.3 に示す。液相レーザーアブレーション法では水や各種溶液中のターゲットにナノ秒オーダーのレーザー光を集光照射し、高温高圧のプラズマプルーム(数万 K、数 GPa の微小反応場)を発生させ、ターゲットの融解・蒸発を引き起こす。発生したプルームが拡張すると同時に、融解・蒸発により発生した化学種が周囲の溶液により急冷されることで核が生成し、その核が解離吸着を繰り返し粒子成長が進む。それに引き続いてキャビテーションバブルが発生し、崩壊することにより全ての化学種が溶液中に放出され最終的に粒子が生成する方法である^[17]。本方法はナノ粒子合成方法として比較的簡便である。また、固相(ターゲット)、液相(アブレーション媒質)、気相(キャビテーションバブル)、プラズマ相(プラズマプルーム)が混在する特異な反応場を形成するため、生成ナノ粒子の構造に与える効果が大きいことから注目が集まっている^[12-19]。筆者は、液相レーザーアブレーション法を、急冷プロセスを含んだ気相法と液相法が融合した合成方法と位置付けている。

液相レーザーアブレーション法の利点として、真空系等の装置を必要としない低コスト性や生成された粒子の回収容易性などの技術的利点が挙げられる。また、元来、固体から生成されるレーザーアブレーションプラズマは、放電プラズマに比べてはるかに高密度であるが、特に液相でレーザーアブレーションプラズマを生成すると、液体の閉じ込め効果によりプラズマの膨張が抑制され、気相レーザーアブレーションの場合より顕著な高密度状態が得られることも利点の一つである。さらに、アブレーション媒質への pH 調整剤や界面活性剤等の化学物質の添加や、レーザーパワーの変化により、粒子のサイズ、凝集・分散状態の制御が可能である^[20-37]。

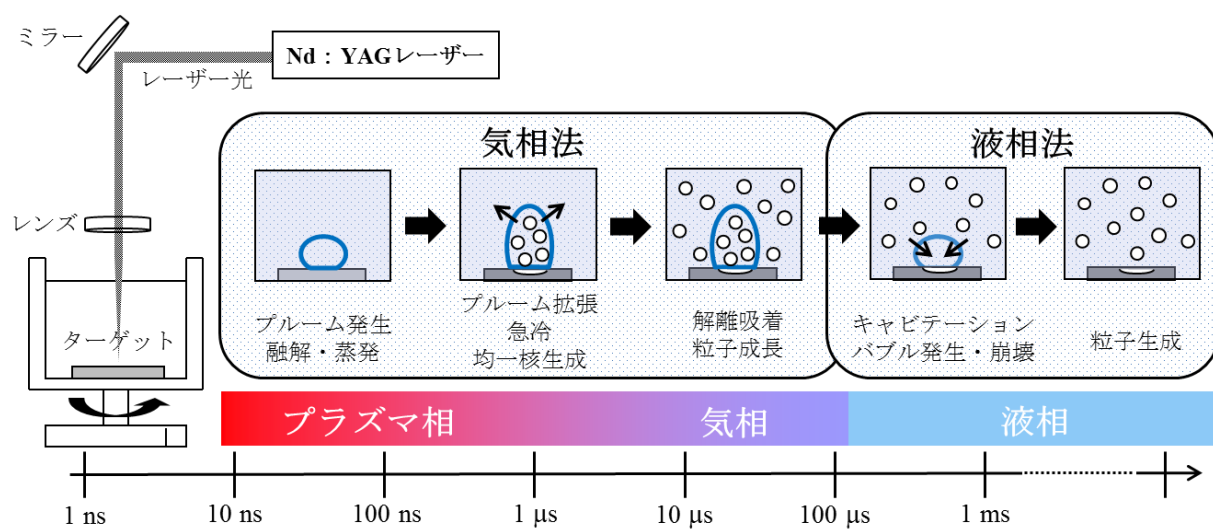


Fig. 1.2.3 液相レーザーアブレーション装置概略図及び合成プロセス

1.2.4 Nd:YAG レーザー

YAG レーザーの YAG は、イットリウムアルミニウムガーネット(yttrium aluminum garnet)の略で化学式 $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{O}_5$ の透明な結晶である。この結晶の中に不純物としてネオジウム(Nd)が 0.05%w 程度含まれており、 Nd^{3+} イオンの励起準位 $^4\text{F}_{3/2}$ から $^4\text{I}_{11/2}$ への遷移により 1064 nm のレーザー発振が得られる。実際の装置では、YAG ロッドに Xe、Kr などの希ガスアークランプの光を照射し、レーザー光を励起する構成となっている。YAG レーザーは固体レーザーの中では発振効率が高く、YAG 結晶の熱伝導性が良いため CW 発振も可能である。

レーザーアブレーションの光源としては、基本波長 1064 nm の Q-sw(Q-switch : Q スイッチ)YAG レーザーと Q スイッチされた 1064 nm の光を非線形光学結晶により第 2 高波長の 532 nm あるいは第 4 高調波の 266 nm に波長変換した高調波の YAG が用いられる。Q-sw YAG レーザーでは光の高ピークパワーが高調波の YAG レーザーではその短波長が、レーザーアブレーションを効率よく行うのに有効である。

Q-switch とは固体レーザーにおいて、発信を制御し高周波パルスを得る方法である。Q-switch パルス発信はレーザー媒質中で十分に反転分布が起こるまで待ち、一気にレーザーを発振させることで非常に大きなエネルギーのレーザー光を等間隔で出すことができる。Q 値が高い場合は共振器内の光損失が小さくなるので、レーザー発振が起こりやすくなるため、強い光が出る。一方で、Q 値を高くしたり、低くしたりすることで、レーザーをパルス動作させる。パルス幅は μs -ns 程度である^[38]。

1.2.5 液相レーザーアブレーション法による TiO_2 粒子の合成

液相レーザーアブレーション法による TiO_2 ナノ粒子の合成では、原料として Ti 板や Ti 酸化物板、Ti 粉末、酸化物粉末等が用いられる。この原料を溶液中に固定、または分散させ、アブレーションを行う。溶液には、pH 調整剤や界面活性剤を加えた溶液や超純水等を用いる。

ここでは、原料として Ti 板を用いてアブレーションを行った結果について報告する^[39]。純水中の Ti 板にナノ秒パルス YAG レーザー(波長：1064nm、レーザー出力：1W、パルス幅：～8ns、繰り返し周波数：10Hz)を照射し、粒子合成を行った場合、平均粒径 71.6 nm の TiO_2 および低次の酸化チタン($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n=1\sim10$))が得られた。また、陰イオン性の界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウムや陽イオン性界面活性剤であるドデシルトリメチルアンモニウムクロリドを添加した溶液を用いて Ti 板のアブレーションを行った。ドデシルトリメチルアンモニウムクロリドを用いた場合には、平均粒径 66.4 nm の粒子が得られ、純水中で合成した粒子と比較して、粒径に大きな変化は見られなかった。一方、ドデシル硫酸ナトリウムをもちいた場合、得られた粒子の平均粒径は 13.1 nm であり、純水中で合成した粒子に比べ平均粒径が減少しており、界面活性剤添加による凝集抑制の効果がみられた。

1.2.6 ゼータ電位

1.2.6.1 電気二重層とゼータ電位

表面が正に帯電した粒子が液中に存在するときの粒子近傍のイオン分布を Fig. 1.2.6.1.1 に示す。液中には、液体の解離、液中の不純物あるいはスラリーの pH 調整に用いた酸や塩基などに由来する正および負のイオンが多数存在する。そのため、液中で帯電した粒子には、粒子表面とは正負が逆のイオン(対イオン)が表面電荷を中和するように吸着する。粒子表面に吸着した対イオンの中心の面(対イオンが接近しうる限界の面)と粒子表面との間の電位は、コンデンサーと同様に距離に対して直線的に変化する。この Fig. 1.2.6.1.1(a)のモデルは Helmholtz モデルとよばれる。しかし、絶対零度以上の温度では、対イオンは熱振動のために粒子表面に留まらず粒子表面からある距離まで拡散して存在するため、静電反発ポテンシャルは粒子表面からある一定の距離まで及ぶことになる。こうして帯電した粒子表面を覆うように広がって存在するイオンの雲は拡散電気二重層もしくは電気二重層とよばれる。Fig. 1.2.6.1.1(b)のモデルは O. Stern により提唱され、のちに D. C. Grahame により修正されたモデルである。このモデルは Stern - Grahame モデルとよばれ、粒子表面に吸着した対イオンの中心の面(対イオンが接近しうる限界の面)は Stern 面、その内側の層は Stern 層とよばれる。Stern 層の内部における電位は Helmholtz モデルと同様に、距離に対して直線的に変化する。多価イオンや界面活性剤などの特異イオンの吸着が起こる場合、Stern 電位の符号が逆転することもある。電気二重層中には、対イオンとは正負が逆(粒子表面と正負が同じ)イオン(副イオン)も少量ながら存在する。電気二重層内の電位変化は、粒子表面からの距離の関数として近似的に表される。

液中で帯電した粒子に電場を印加すると、粒子は電気二重層を伴い泳動する。移動する粒子の電気二重層の前方では新たなイオンが取り込まれ、後方のイオ

ンは離れていくため、電気二重層は非対称な状態となる。このとき、粒子表面に強く引き付けられた Stern 層と拡散層内側の一部のイオンは常に粒子と共に移動すると推定できる。この移動が起こる境をすべり面とよび、すべり面における電位をゼータ電位とよぶ。ゼータ電位は界面導電現象の実験から求められる値であるが、粒子の分散を議論する際に必要な表面電位は実測が困難なため、表面電位の近似電位としてゼータ電位はしばしば扱われる。電気二重層の広がり とゼータ電位の関係を Fig. 1.2.6.1.2 に示す^[40]。

ゼータ電位は、酸化物 - 水系の pH によって大きく変化する。横軸に系の pH を、縦軸にゼータ電位をとると Fig. 1.2.6.1.3 のようになり、ゼータ電位 0 を切る点の pH を等電点とよぶ。この等電点は結晶表面の OH 基の酸・塩基特性を示す一つの指標である。なお、TiO₂ の等電点はルチルが pH5.6、アナターゼが pH6.1 を示す^[6]。

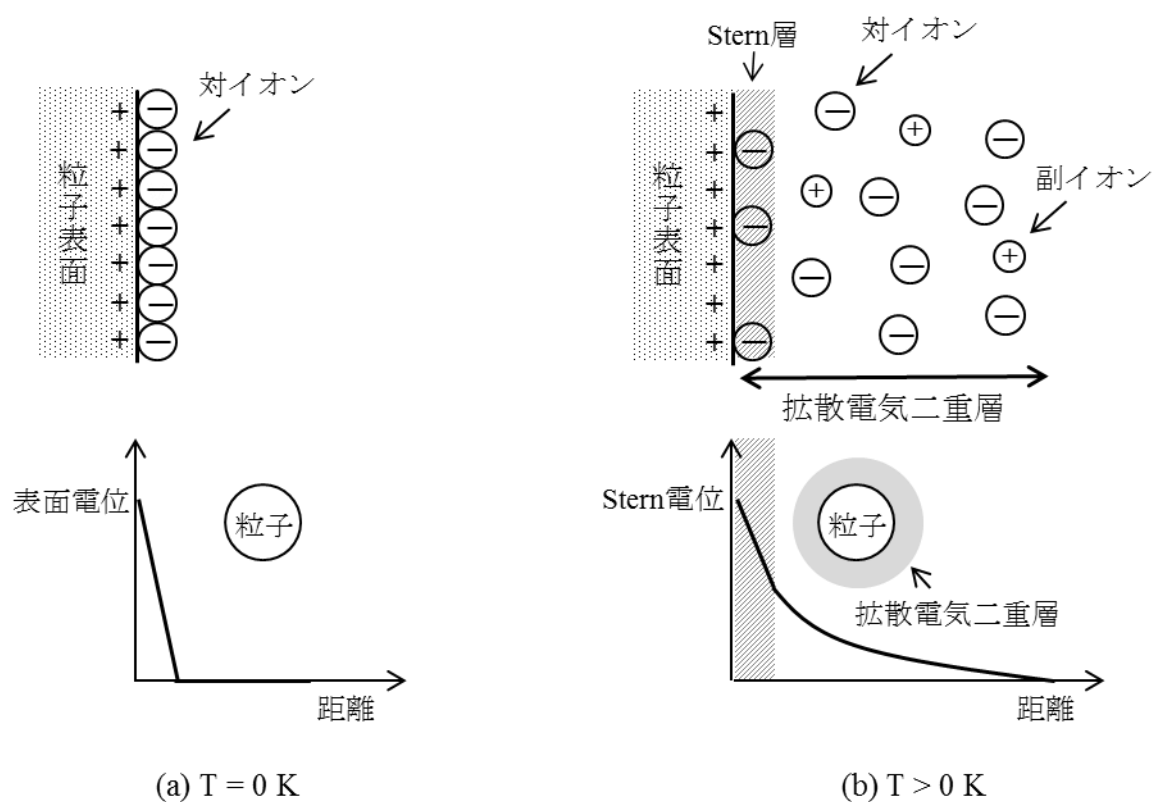


Fig. 1.2.6.1.1 液中帯粒子近傍のイオン分布と電位

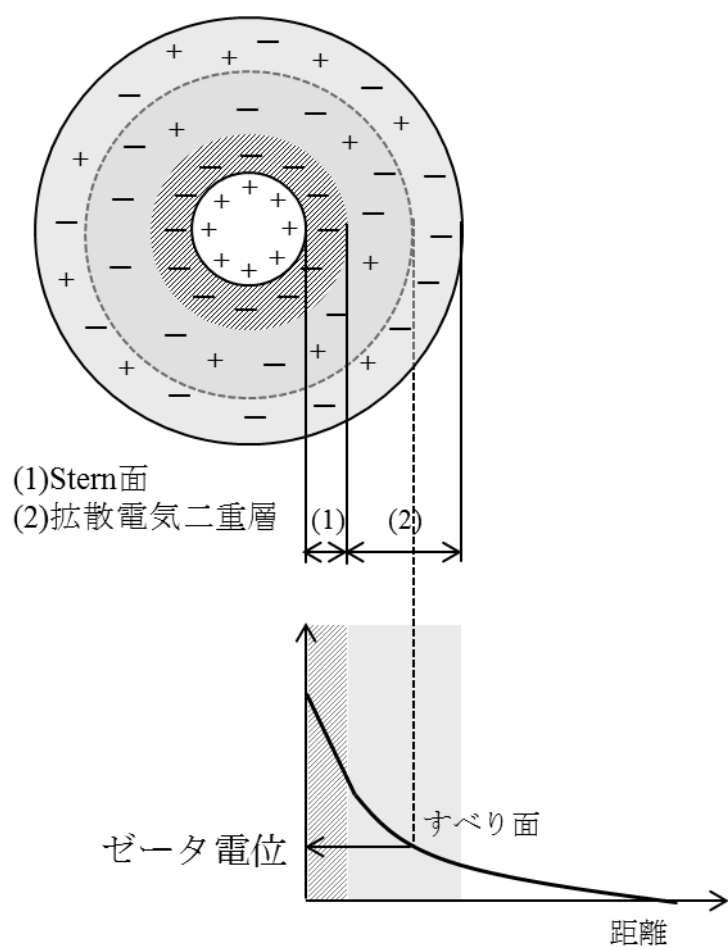


Fig. 1.2.6.1.2 電気二重層の広がりとゼータ電位

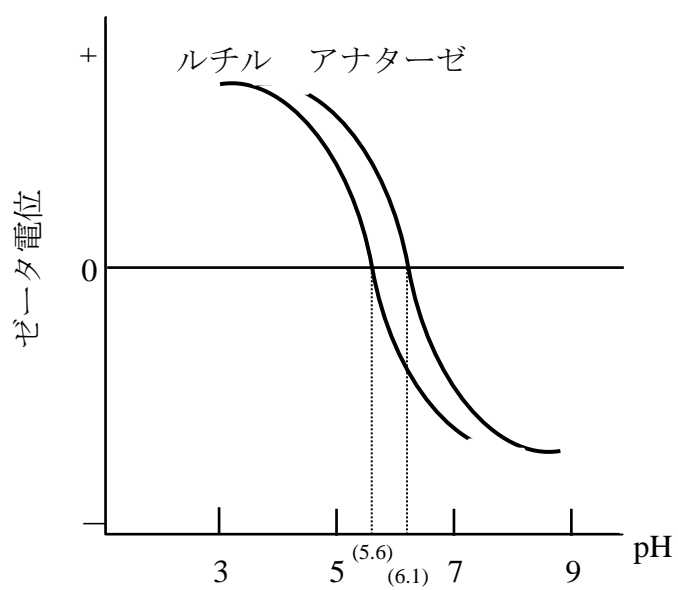


Fig. 1.2.6.1.3 溶液 pH とゼータ電位

1.2.6.2 ゼータ電位の pH 依存性

通例、セラミックスの粒子表面には多量の水酸基が吸着しており、その粒子を水系溶媒や微量に水を含んだ非水系溶媒中に分散し溶媒に酸または塩基を加えると、pH に依存して表面チャージが変化する。低 pH 側では水酸基へのプロトンの付加($-\text{OH}^{2+}$)が起こりゼータ電位は正に、逆に高 pH 側では水酸基からのプロトンの解離($-\text{O}^-$)が起こりゼータ電位は負に偏倚する。その中間には、粒子表面が正にも負にも帯電しない pH があり、これを電荷ゼロ点とよぶ。電荷ゼロ点では粒子表面のすべてのサイトが電荷を帯びていない。したがって、ゼータ電位の値を議論する際には pH 依存性を考慮しなければならない。また、粒子表面の溶解する場合や表面吸着させた高分子電解質(分散剤)の解離に pH 依存性がある場合についても、測定スラリーの pH を考慮する必要がある。

電荷ゼロ点としばしば混同されるものに等電点がある。等電点は、プラス電荷とマイナス電荷の総和が等しくなる点であり、このとき電場を印加してもどちらの極方向にも粒子は泳動しない。今、表面水酸基を持つ粒子に、何らかの原因で別のイオン(例えば塩素イオン)が吸着した場合を考える。液の pH を電荷ゼロ点に調整すると、水酸基へのプロトンの付加も引き抜きも起こらないが、塩素イオンの影響で粒子は負に帯電し、電気の印加で正極側に動く。つまりこの点は、電荷ゼロ点ではあっても等電点ではなく、等電点はさらに酸性側(少しプロトンが付着させ塩素イオンの負電荷を打ち消した点)にあることになる。つまり、電気泳動の実験で決定されるのは等電点であり電荷ゼロ点ではない。

1.2.6.3 ゼータ電位の測定方法

ゼータ電位測定方法には、液体に分散した帯電粒子に電場を印加し電気泳動させてその移動度を測定する方法、電極間にある液体もしくは帯電粒子を重力や圧力等の外力により流動させて発生する電位を測定する方法などいくつかの方法がある。代表的な測定方法を Tabel 1.2.6.3 に示す。

本研究では電気泳動法を用いてゼータ電位測定を行った。電気泳動法とは、一定距離間の電極中に定電圧を印加したときの粒子の移動度を、顕微鏡による直接観察やレーザー光を粒子に照射して散乱光のドップラーシフト観測から測定する方法である^[40]。

Table 1.2.6.3 ゼータ電位の測定方法

測定方法	測定対象	印加される場	測定量	粒子濃度
電気泳動法	粒子	電場	粒子の泳動速度	希釈系
電気浸透法	電解質	電場	電解質移動量	紛体層
流動電位法	電解質	圧力	流動電位	紛体層
沈降電位法	粒子	重力	沈降電位	濃厚系
超音波電位法	粒子	超音波	超音波分極電位	1～50 vol%
ESA 法	粒子	高周波交流電場	音圧	1～50 vol%

1.3. 実験

1.3.1 焼結体(ターゲット)の作製

10 種類の焼結体(ターゲット)を作製した。作製した焼結体のデータを Table 1.3.1 に記した。

1.3.1.1 TiO₂ 焼結体作製方法

直径 20 mm の金型を用いてルチル型 TiO₂ 粉末(高純度化学研究所、純度:99.99%、粒径:2 μm、密度:4.26 g/cm³)の圧粉体を形成し、空气中 1500 °C で 2 時間焼結した。

1.3.1.2 Nb-doped TiO₂ 焼結体作製方法

ルチル型 TiO₂ 粉末(高純度化学研究所、純度:99.99%、粒径:2 μm、密度:4.26 g/cm³)に Nb₂O₅ 粉末(高純度化学研究所、純度:99.99%、粒径:1 μm、密度:4.6 g/cm³)を添加し 1 時間手混合した。直径 20 mm の金型を用いて混合粉末の圧粉体を形成し、空气中 1500 °C で 2 時間焼結した。

Table 1.3.1 焼結体(ターゲット)密度と相対密度*

焼結体	密度 [g/cm ³]	相対密度 [%]
TiO ₂ 焼結体	4.16	97.8
1 mol% Nb-doped TiO ₂ 焼結体	4.07	95.2
2 mol% Nb-doped TiO ₂ 焼結体	4.17	97.6
3 mol% Nb-doped TiO ₂ 焼結体	3.9	91.1
4 mol% Nb-doped TiO ₂ 焼結体	3.82	88.9
5 mol% Nb-doped TiO ₂ 焼結体	3.76	87.4
10 mol% Nb-doped TiO ₂ 焼結体	3.36	88.2
12 mol% Nb-doped TiO ₂ 焼結体	3.1	69.6
15 mol% Nb-doped TiO ₂ 焼結体	2.99	65.9
20 mol% Nb-doped TiO ₂ 焼結体	3.39	73.2

*理論値: TiO₂ ルチル型 焼結体 4.25 g/cm³

1.3.2 レーザーアブレーション実験方法

照射レーザーとして、Nd :YAG レーザー (ナノ秒パルスレーザー : Brilliant b) を使用した。出力されたレーザー光は、複数のミラーを経由して、レンズで集光されターゲットまでたどりつく。ターゲットは、TiO₂ 焼結体、Nb-doped TiO₂ 焼結体(Nb₂O₅ 添加量 1~20 mol%)を使用した。

そして、石英ビーカー(100 ml)の底に置きターゲットの表面から水面までの距離(水深)が 10 mm になるように超純水(ミリポア社)及び塩酸(和光純薬工業株式会社)やアンモニア(関東化学株式会社)を用いて pH を調製した水溶液、濃度を調整した H₂O₂(和光純薬工業株式会社)水溶液を注いだ。その後、波長 1064nm、出力 130 mW(パルス幅 : 6 nsec、繰り返し周波数 : 10 Hz、エネルギー密度 : 16 J/cm²*)のレーザー光をターゲットに照射しアブレーションを行った。

*レーザーパワー密度はレーザースポットサイズ($5 \times 10^{-8} \text{ m}^2$)から算出した。

1.3.3 分析法

1.3.3.1 透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)観察

ターゲットにレーザー光を 1 h 照射し、合成粒子が分散したサスペンションを得た。このサスペンションをカーボンメッシュ銅(Cu)グリッド(日新 EM 株式会社)に滴下し、乾燥させて TEM 観察用試料を作製した。合成粒子は透過型電子顕微鏡(日本電子株式会社、JEM-2100F)を用いて形状・分散性を評価した。また、TEM 写真より一条件につき最低 300 個の粒子を対象に平均粒径を算出した。

1.3.3.2 吸光度測定

ターゲットにレーザー光を 1 h 照射し、合成粒子が分散したサスペンションを得た。合成直後に紫外可視分光光度計(日本分光株式会社、V-650)を用いてサスペンションの吸光度を測定し、相対的な粒子生成量を評価した。

1.3.3.3 ゼータ電位測定

ターゲットにレーザー光を 1 h 照射し、合成粒子が分散したサスペンションを得た。レーザードップラー式ゼータ電位測定装置(Malvern、Zetasizer Nano Z)を用いてサスペンションのゼータ電位を測定し、合成粒子の表面電位を評価した。

1.3.3.4 X 線回折(X-Ray Diffraction :XRD)分析

ターゲットにレーザー光を 1 h 照射し、合成粒子が分散したサスペンションを得た。この合成を 4~5 回繰り返した後、乾燥機を用いてサスペンション中の水分をある程度飛ばし、高濃度のサスペンションを作製した。このサスペンションをガラス基板に滴下し、乾燥させて XRD 分析用試料を作製した。XRD 装置(リガク、全自動水平型多目的 X 線解析装置 Smart Lab)を用いて合成粒子の結晶相

を評価した。また、XRD 分析より得られた合成粒子のピークリストとルチル型 TiO_2 の ICDD データとを照らし合わせ、格子定数計算プログラム(CellCalc)を用いて格子定数の算出を行った。

1.3.3.5 レーザーラマン顕微鏡観察

XRD 分析用試料同様に合成、試料作製を行った。レーザーラマン顕微鏡(ナノフォトン株式会社、RAMANtouch)を用いて合成粒子中の酸素空孔濃度を評価した。

第2章 TiO₂ ナノ粒子の合成

2.1 酸性・中性・塩基性溶液中で合成した粒子について

ゼータ電位は粒子表面の電位を示し、粒子の分散性の指標として用いられる。無機酸化物粒子のゼータ電位は、溶液の pH により大きく異なる値を示す。そこで、本章では pH を調整した溶液を用いて粒子を合成し、溶液 pH と分散性の関係を調べた。

塩酸(HCl)およびアンモニア(NH₃)を用いて pH を調整した溶液を用いて粒子合成を行った。合成条件を Table 2.1 に示す。

Table 2.1 合成条件

条件	ターゲット	レーザーパワー [mW]	溶液 pH	pH 調整剤	水深 [mm]
1	TiO ₂ 焼結体	130	1.2	HCl	10
2	TiO ₂ 焼結体	130	1.8	HCl	10
3	TiO ₂ 焼結体	130	2.9	HCl	10
4	TiO ₂ 焼結体	130	4.1	HCl	10
5	TiO ₂ 焼結体	130	5.1	HCl	10
6	TiO ₂ 焼結体	130	6.0	HCl	10
7	TiO ₂ 焼結体	130	6.7	—	10
8	TiO ₂ 焼結体	130	8.0	NH ₃	10
9	TiO ₂ 焼結体	130	8.8	NH ₃	10
10	TiO ₂ 焼結体	130	10.0	NH ₃	10
11	TiO ₂ 焼結体	130	11.1	NH ₃	10
12	TiO ₂ 焼結体	130	12.0	NH ₃	10
13	TiO ₂ 焼結体	130	13.0	NH ₃	10

2.1.1 TEM 観察・粒径測定

pH を調整した溶液を用いて合成した粒子の TEM 写真及び平均粒径を Fig. 2.1.1.1~2.1.1.13 に示す。

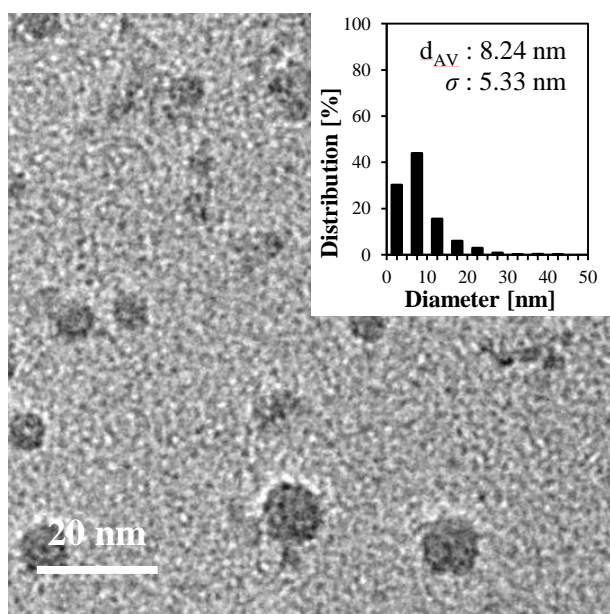


Fig. 2.1.1.1 合成条件 1

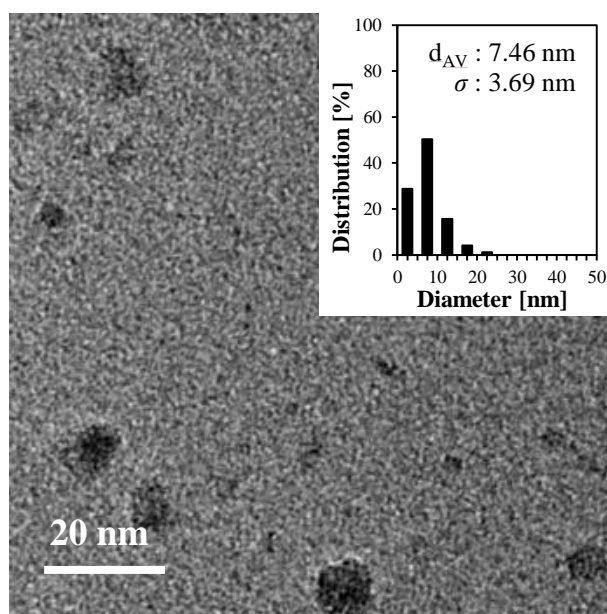


Fig. 2.1.1.2 合成条件 2

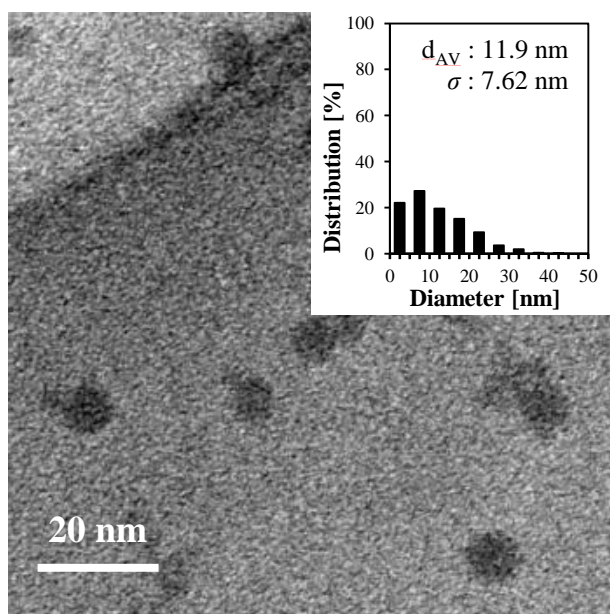


Fig. 2.1.1.3 合成条件 3

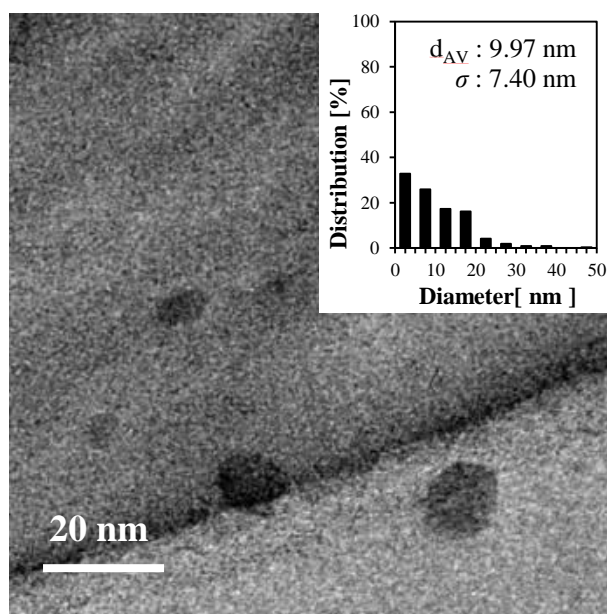


Fig. 2.1.1.4 合成条件 4

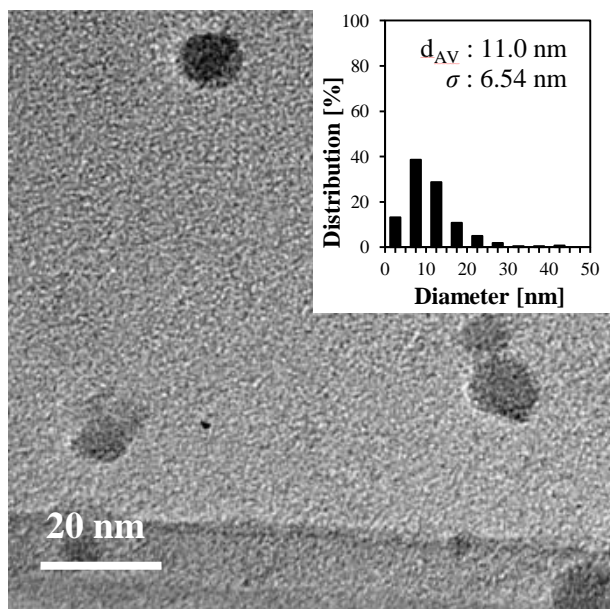


Fig. 2.1.1.5 合成条件 5

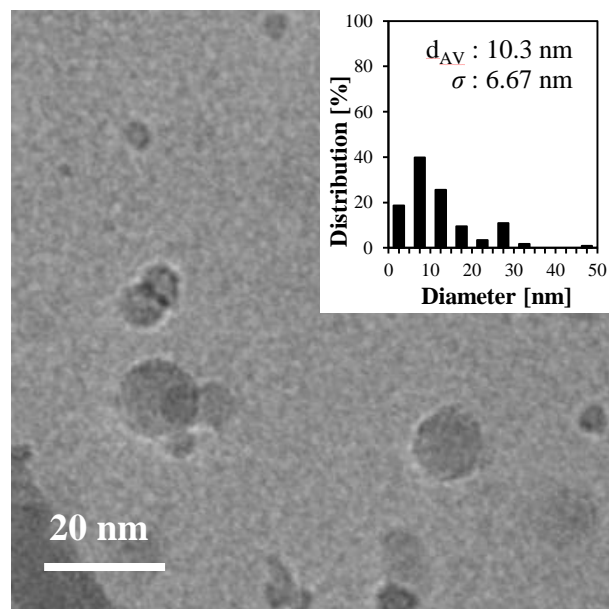


Fig. 2.1.1.6 合成条件 6

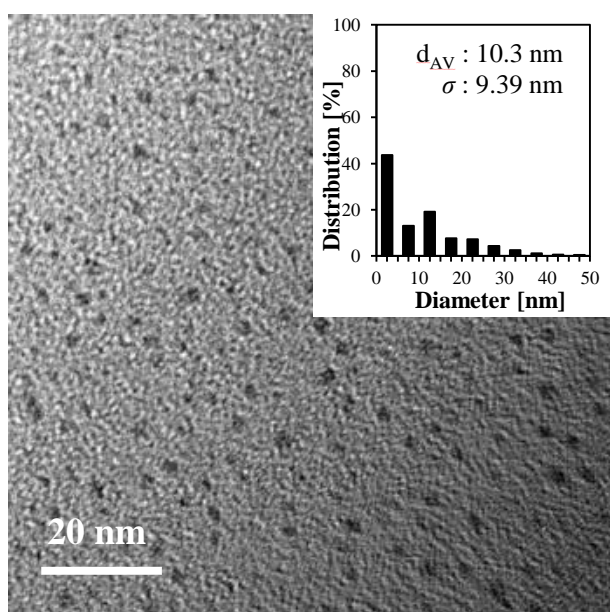


Fig. 2.1.1.7 合成条件 7

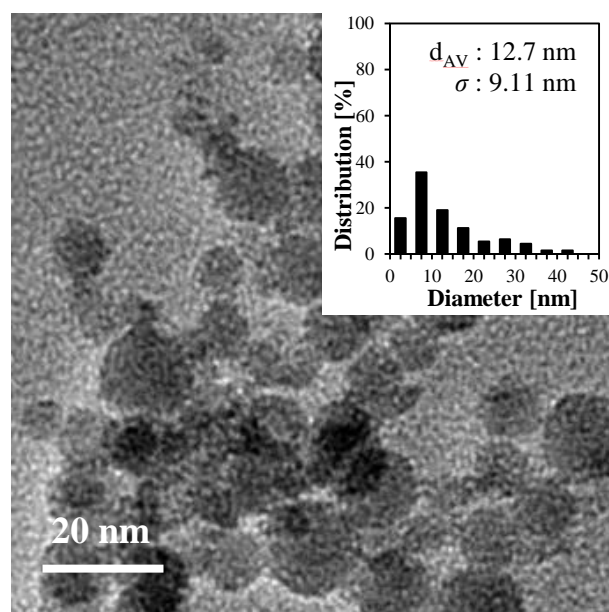


Fig. 2.1.1.8 合成条件 8

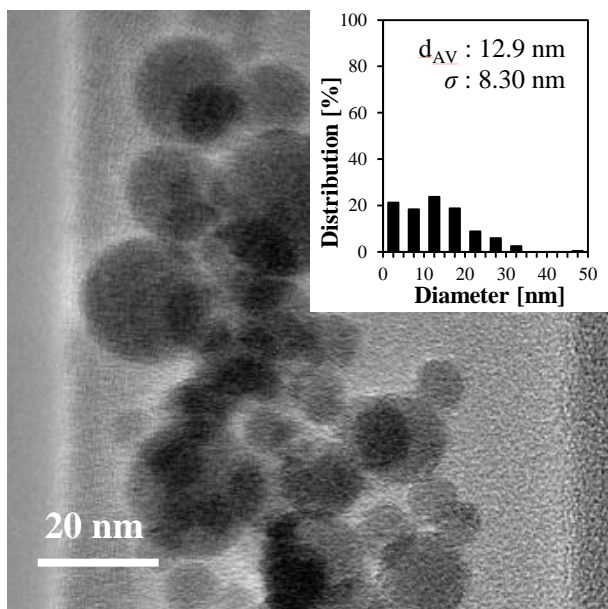


Fig. 2.1.1.9 合成条件 9

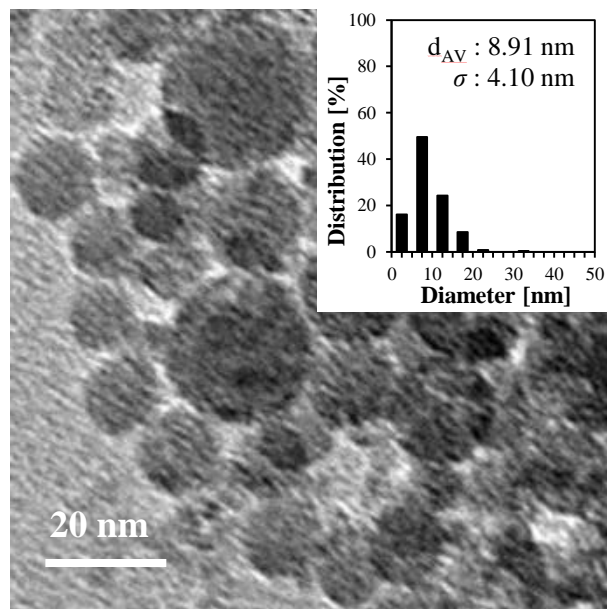


Fig. 2.1.1.10 合成条件 10

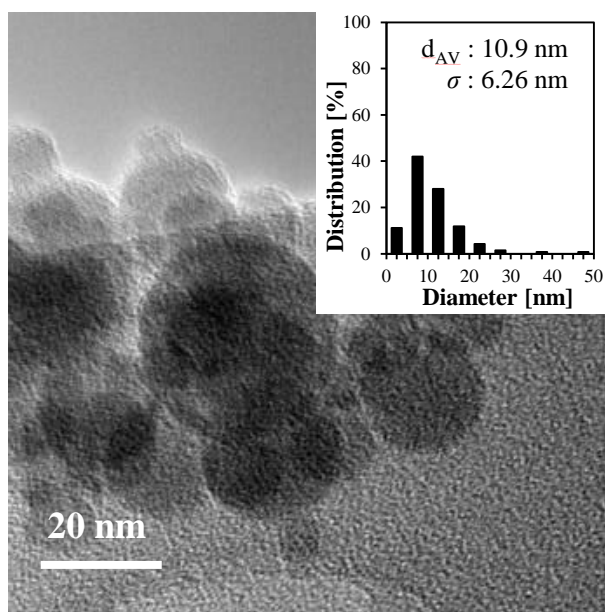


Fig. 2.1.1.11 合成条件 11

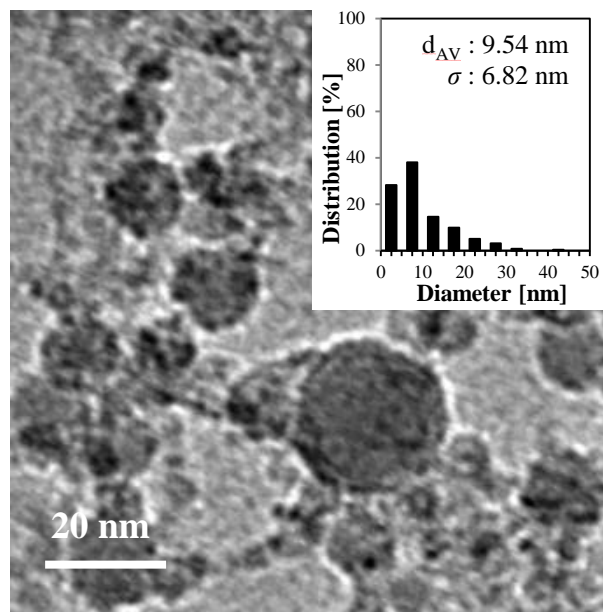


Fig. 2.1.1.12 合成条件 12

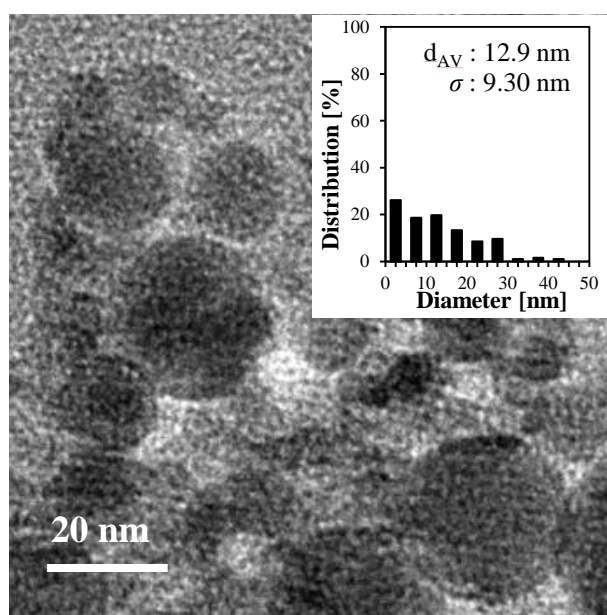


Fig. 2.1.1.13 合成条件 13

酸性溶液を用いて合成した粒子は分散し、塩基性溶液を用いて合成した粒子は凝集していた。また目視より、pH10以上の塩基性溶液を用いて合成した粒子はジェル状を呈することが確認された。

2.1.2 ゼータ電位測定

pH を調整した溶液を用いて合成した粒子のゼータ電位測定結果を Table 2.1.2 および Fig. 2.1.2 に示す。

Table 2.1.2 pH を調整した溶液を用いて合成した粒子のゼータ電位測定結果

条件	粒子合成時の溶液 pH	ゼータ電位測定時の溶液 pH	ゼータ電位 [mV]
1	1.17	1.37	10.8
2	1.84	2.13	43.6
3	2.9	3.26	61.9
4	4.05	4.85	27.6
5	5.1	8.8	-52.7
6	6.03	8.15	-47.4
7	6.78	8.63	-49.9
8	8.04	9.14	-63.7
9	8.84	9.14	-60.7
10	10.06	9.99	-63.3
11	11.06	10.8	-68.4
12	12	11.56	-71.5
13	13.02	12.39	-40.5

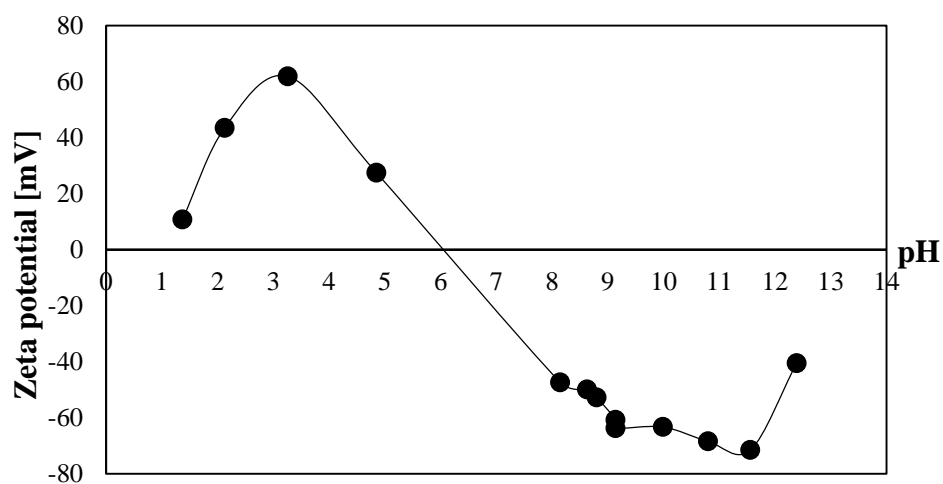


Fig. 2.1.2 pH を調整した溶液を用いて合成した粒子のゼータ電位測定結果

Fig. 2.1.2 より、合成したナノ粒子のゼータ電位は、溶液 pH6 以下の酸性領域では正の値をとり、塩基性領域では負の値を示した。また、pH6 付近に等電点をもつことがわかった。これは参考文献[6]と同じ挙動を示す。

また、Table 2.1.2 より、ナノ粒子合成時の溶液 pH とゼータ電位測定時の溶液 pH が大きく異なることがわかった。

2.1.3 XRD 分析

pH を調整した溶液を用いて合成した粒子(合成条件 2、4、7、10、12)の XRD 分析結果を Fig. 2.1.3 に示す。

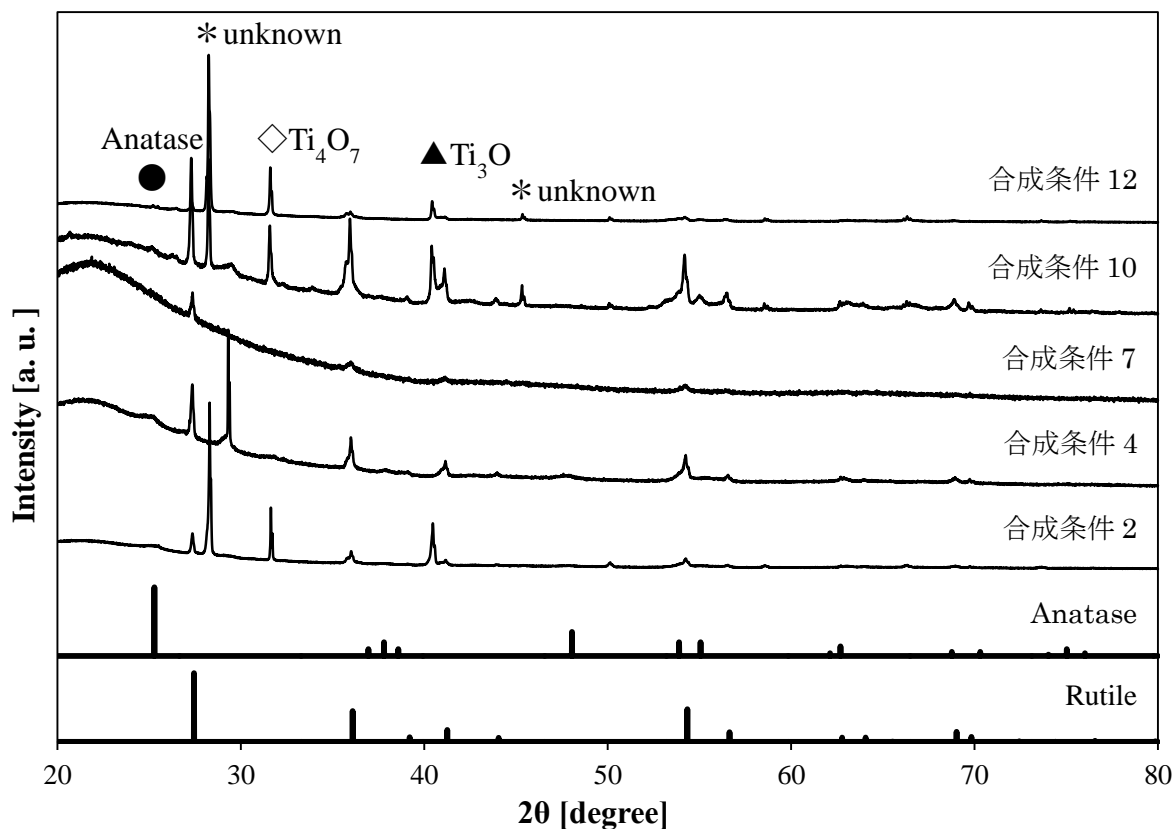


Fig. 2.1.3 pH を調整した溶液を用いて合成した粒子の XRD 測定結果

TiO₂ 結晶構造ファイル PDF 番号 : 00-004-0551(Rutile)

00-021-1272(Anatase)

pH6.7 の溶液(超純水)中で合成した粒子はルチル型 TiO₂ 単相であり、酸性・塩基性溶液中で合成した粒子はルチル型 TiO₂ のほかにアナターゼ型 TiO₂ やマグネリ相 Ti_nO_{2n-1}(ここでは n=2 の Ti₄O₇)、Ti₃O 等の不純物を含むことがわかった。

2.1.4 結果と考察

合成粒子の分散性について

Fig. 2.1.1.1～Fig. 2.1.1.13 より、酸性溶液を用いて合成した TiO_2 粒子は分散していた。また、Fig. 2.1.2 より、溶液 pH6 以下の酸性領域で合成粒子のゼータ電位は正の値を示した。酸性溶液中では粒子表面にプロトンが付加するため、ゼータ電位は正の値を示す。そのため、粒子間に van der Waals 力を超える静電的反発力が働き、合成粒子は分散したと考えた。

Fig. 2.1.1.8～Fig. 2.1.1.13 より、塩基性溶液を用いて合成した粒子は凝集していた。また目視より、pH10 以上の塩基性溶液を用いて合成した粒子はジェル状を呈することが確認された。これはターゲットの融解・蒸発により発生した化学種と超純水および NH_3 由来の水酸基(OH^-)が反応し TiO_2 の含水ゾル($\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)を形成したためだと考えた。

粒子合成時とゼータ電位測定時の溶液 pH の変化について

Table 2.1.2 より、ナノ粒子合成時の溶液 pH とゼータ電位測定時の溶液 pH が大きく異なることがわかった。酸性溶液は合成後に pH が高くなり、塩基性溶液は合成後に pH が低くなることから、酸化チタン由来の Ti-O 種と pH 調整剤(HCl 、 NaOH)由来のイオン種間の反応が要因だと考えた。

合成粒子の結晶相について

溶融 TiO_2 が急冷されて粒子が生成する場合、準安定相であるアナターゼ型 TiO_2 が優先的に生成するという報告がある^[8,9]。したがって、熱力学計算からすると、急冷プロセスを含む液相レーザーアブレーション法により合成された TiO_2 粒子はアナターゼ型 TiO_2 粒子が優先的に得られると考えられる。しかしな

がら、Fig. 2.1.3 より、pH6.7 の溶液(超純水)中で合成した粒子はルチル型 TiO_2 の単相であった。また、酸性溶液・塩基性溶液中で合成した粒子では、ルチル型 TiO_2 のほか、アナターゼ型 TiO_2 やマグネリ相 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ (ここでは $n=2$ の Ti_4O_7)、 Ti_3O 等の不純物を含むことがわかった。

ルチル型 TiO_2 粒子が生成した要因は、 TiO_2 の結晶構造と核生成反応場であるプラズマプルーム内の反応雰囲気から説明することができる。ルチル型 TiO_2 は点共有を持つ結晶構造のため、結晶中に酸素空孔が生成してもイオン間反発が比較的小さく、エネルギー的に有利である。そのためルチル型 TiO_2 は、アナターゼ型 TiO_2 に比べて酸素空孔受容性が高い^[9]。また、水の解離反応($\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$)により制御されるプラズマプルーム内の酸素分圧は低酸素分圧領域であり、その領域内で核が生成するため、酸素空孔が多く存在する粒子になりやすい。以上より、プラズマプルーム内の低酸素分圧領域の存在のために結晶中に酸素空孔が多くなり、酸素空孔受容性が高いルチル型粒子が主成分として合成されたと考えた。

一方、酸性溶液・塩基性溶液中で合成した粒子はルチル型 TiO_2 のほか、アナターゼ型 TiO_2 やマグネリ相 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ (ここでは $n=2$ の Ti_4O_7)、 Ti_3O 等の不純物を含んだ。 TiO_2 は両性酸化物であるため、酸性溶液・塩基性溶液どちらとも反応する。アブレーションによって発生した化学種は液相を介して粒成長するため、溶液中のイオン種と反応し、最終的に粒子を生成する。したがって、ターゲット蒸発種(Ti 、 O)と溶液中のイオン種(Cl^- 、 NH_4^+)間の反応が要因で Ti_3O 等の不純物が生成したと考えられる。

また、アナターゼ型 TiO_2 が生成した要因は、上述のルチル型 TiO_2 粒子生成要因をふまえると、超純水中には含まれないイオン種(Cl^- 、 NH_4^+)の影響により粒子中の酸素空孔生成が抑制されたためだと考えられるが、そのプロセスについて

ては明らかになっていない。

Ti₄O₇ が生成した要因は、プラズマプルーム内の酸素分圧から説明することができる Fig. 1.4 より、酸素分圧が変化すると異なるチタン(Ti)酸化物が生成することがわかった^[41]。合成条件 2、10、12 のプラズマプルーム内の酸素分圧は TiO₂ と Ti₄O₇ が生成される分圧値を示すため、TiO₂ と Ti₄O₇ が合成されたと考えた。

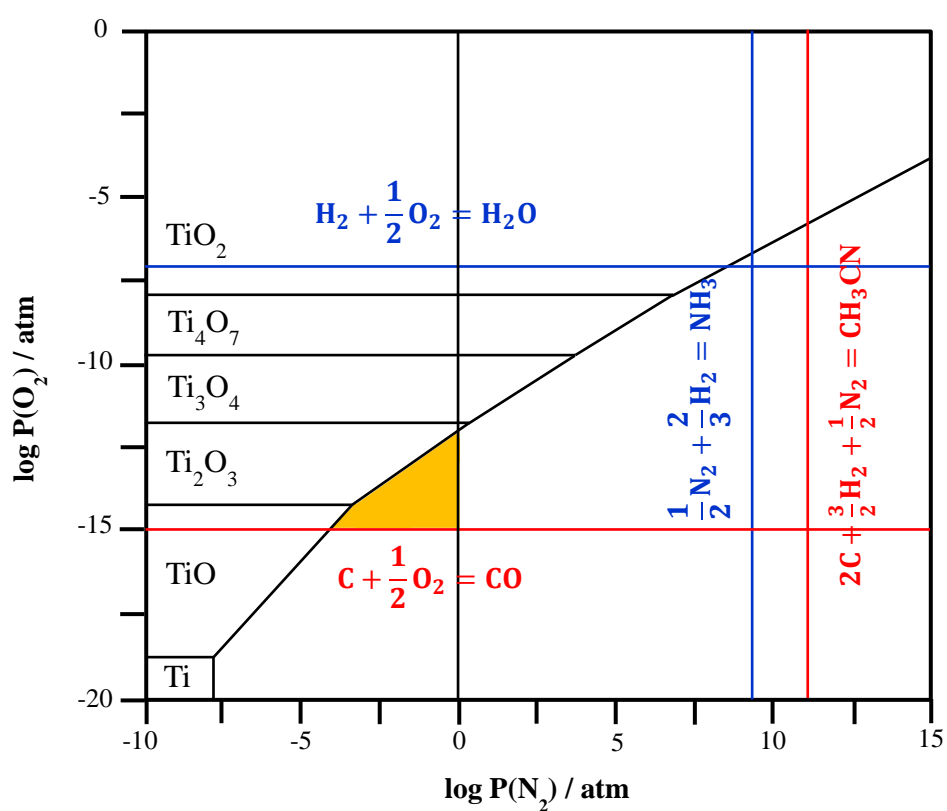


Fig. 2.1.4 プラズマプルーム内の酸素分圧

2.2 H₂O₂ 溶液中で合成した粒子について

第 1 章 2.1.3 XRD 分析より、ターゲットに TiO₂ 焼結体を用いて超純水中で合成した場合、ルチル型 TiO₂ ナノ粒子が得られることが確認された。粒子合成が行われるプラズマプルーム内は低酸素分圧領域となっており、結晶中に酸素空孔の多い粒子が生成する。このような反応雰囲気下で粒成長したために酸素空孔受容性が高いルチル型 TiO₂ が生成されたものと考えられる。

そこで、結晶中の酸素空孔を埋めることにより、アナターゼ型 TiO₂ 粒子の生成が期待されると考えた。本章では溶液中に H₂O₂ を添加することにより酸素分圧を上昇させ、酸素空孔生成抑制を試みた。

濃度を調整した H₂O₂ 溶液を用いて粒子合成を行った。合成条件を Table 2.2 に示す。

Table 2.2 合成条件

条件	ターゲット	レーザーパワー [mW]	溶液 pH	H ₂ O ₂ 濃度 [wt%]	水深 [mm]
14	TiO ₂ 焼結体	130	6.8	-	10
15	TiO ₂ 焼結体	130	7.3	0.5	10
16	TiO ₂ 焼結体	130	7.0	1	10
17	TiO ₂ 焼結体	130	6.8	2	10
18	TiO ₂ 焼結体	130	6.6	5	10
19	TiO ₂ 焼結体	130	6.3	10	10
20	TiO ₂ 焼結体	130	5.7	20	10

2.2.1 TEM 観察・粒径測定

H₂O₂ 溶液を用いて合成した粒子の TEM 写真及び平均粒径を Fig. 2.2.1.1～2.2.1.7 に示す。

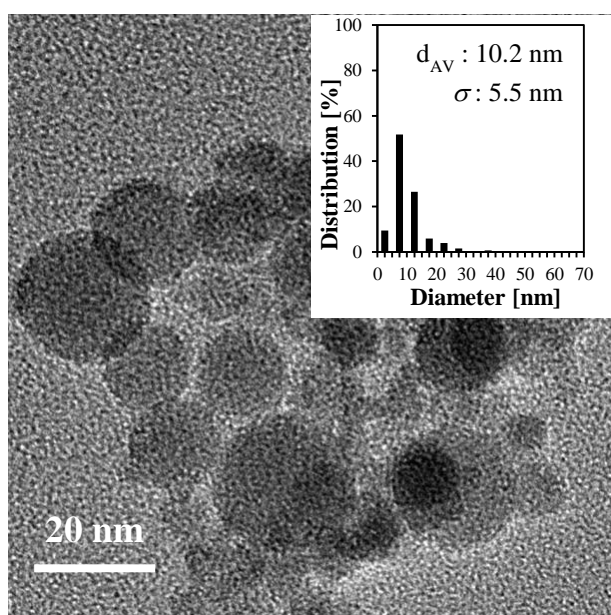


Fig. 2.2.1.1 合成条件 14

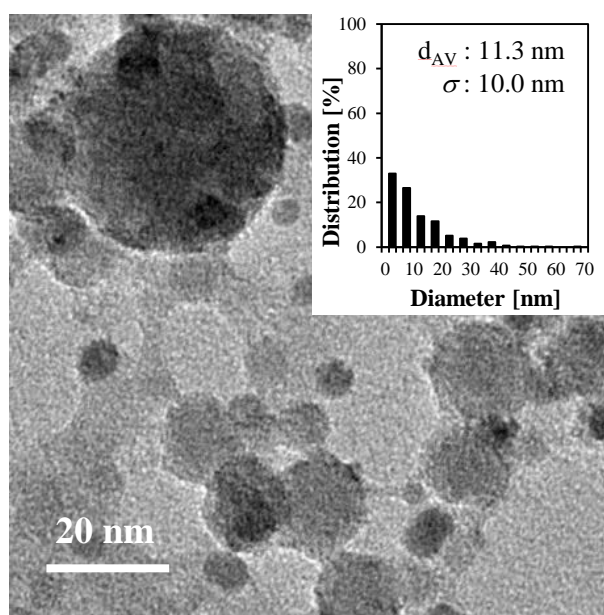


Fig. 2.2.1.2 合成条件 15

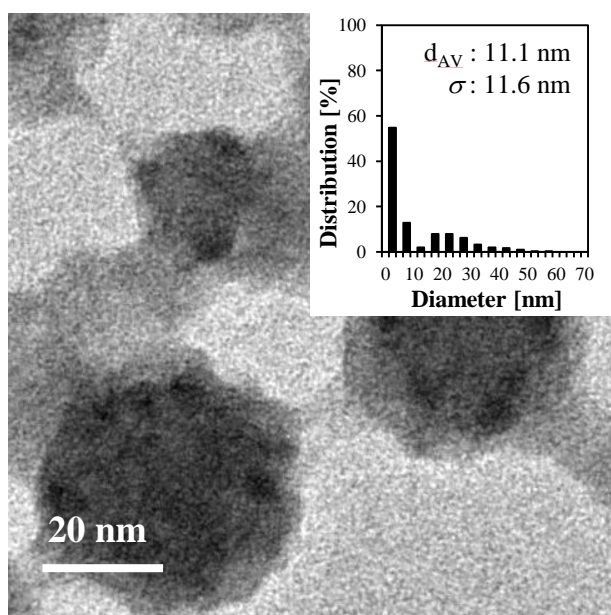


Fig. 2.2.1.3 合成条件 16

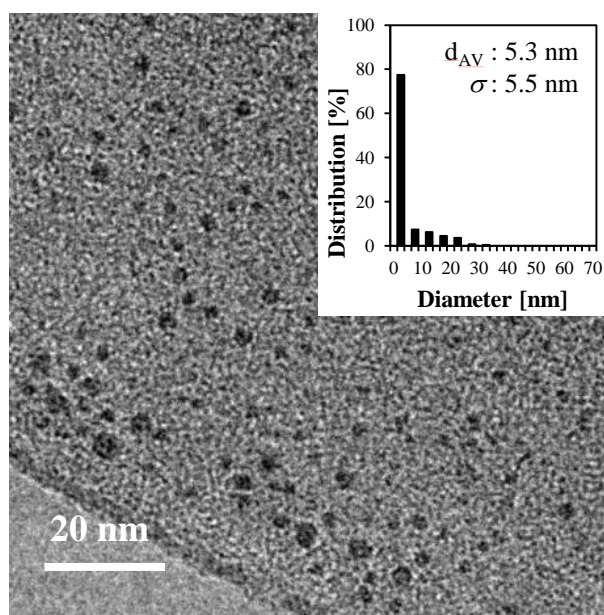


Fig. 2.2.1.4 合成条件 17

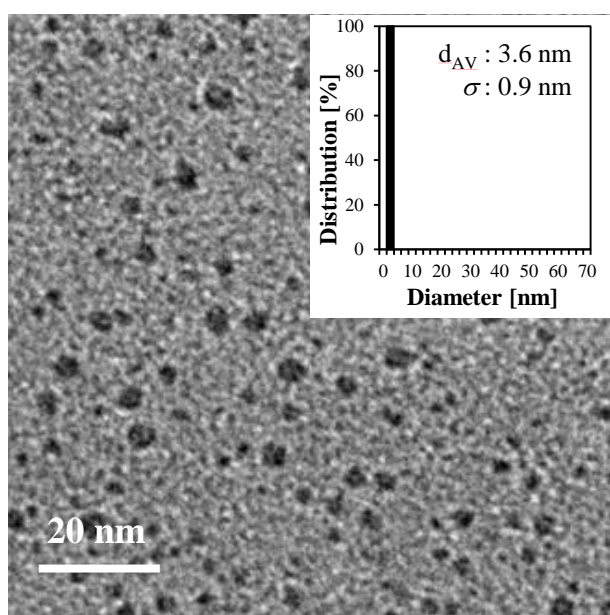


Fig. 2.2.1.5 合成条件 18

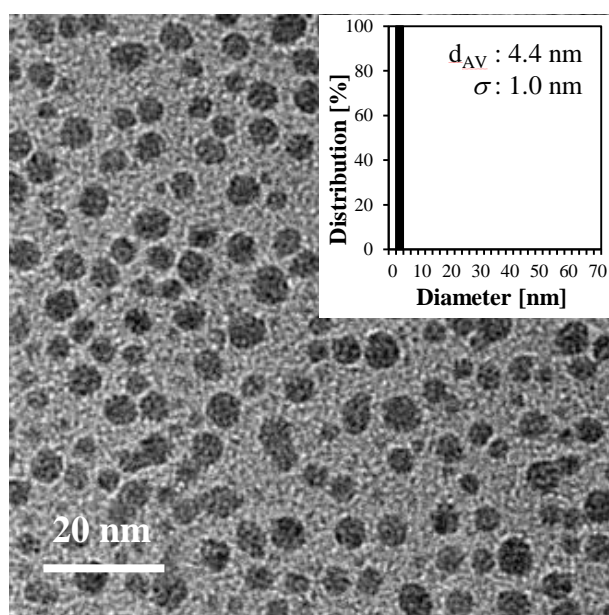


Fig. 2.2.1.6 合成条件 19

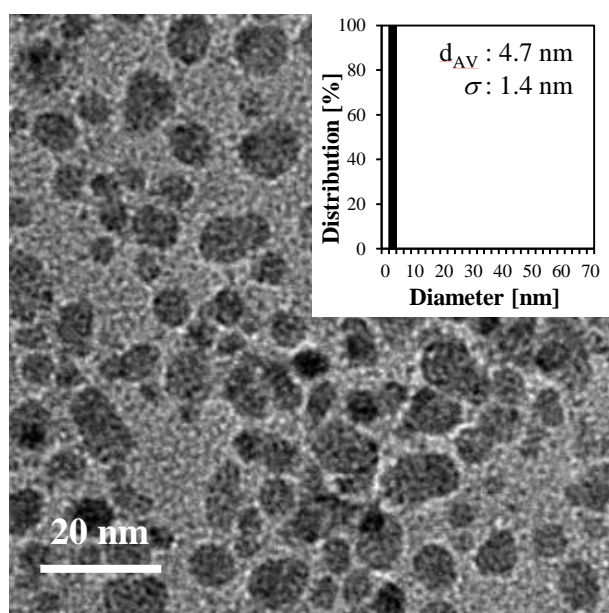


Fig. 2.2.1.7 合成条件 20

超純水及び 0.5wt%、1wt% H_2O_2 溶液中で合成した粒子は凝集していたが、 H_2O_2 添加量が増加すると粒子の分散性は高くなり、粒径の減少がみられた。

2.2.2 吸光度測定

H₂O₂ 溶液を用いて合成した粒子の吸光度測定結果を Fig. 2.2.2 に示す。

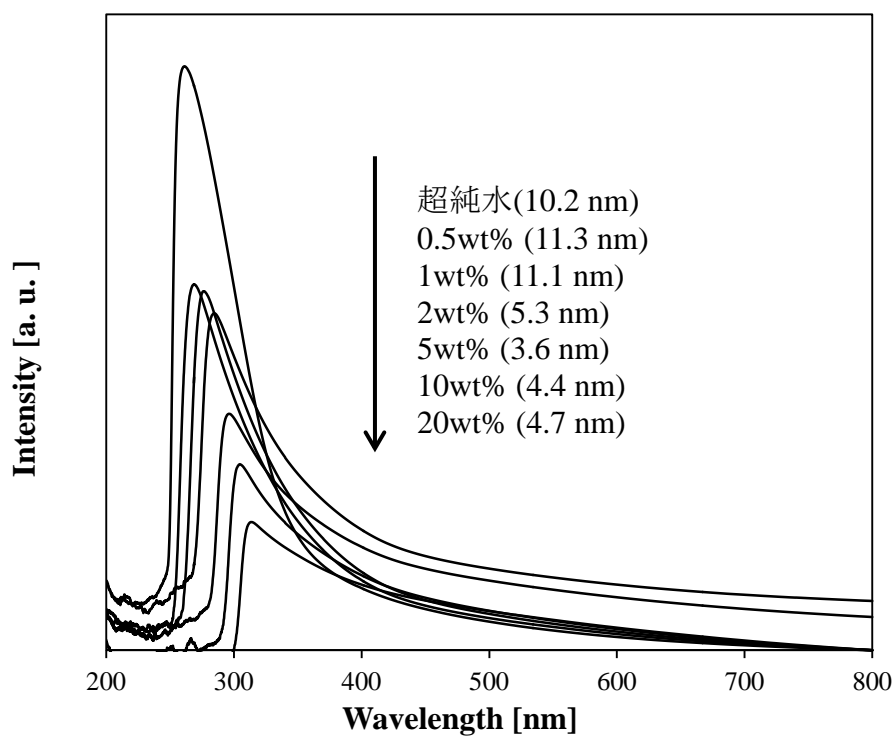


Fig. 2.2.2 H₂O₂ 溶液を用いて合成した粒子の吸光度測定結果

H₂O₂ 添加量の増加に伴い吸光度が低下した。また、H₂O₂ 添加量の増加に伴い合成粒子の粒径の低下もみられた。

2.2.3 ゼータ電位測定

H₂O₂ 溶液を用いて合成した粒子のゼータ電位測定結果を Table 2.2.3 および Fig. 2.2.3 に示す。

Table 2.2.3 H₂O₂ 溶液を用いて合成した粒子のゼータ電位測定結果

条件	H ₂ O ₂ 濃度 [wt%]	粒子合成時の 溶液 pH	ゼータ電位測定時の 溶液 pH	ゼータ電位 [mV]
14	0	6.75	7.35	-47.0
15	0.5	7.25	5.77	-60.0
16	1	6.98	5.13	-55.7
17	2	6.76	3.77	-57.8
18	5	6.63	4.76	-47.1
19	10	6.25	4.80	-49.1
20	20	5.65	4.99	—

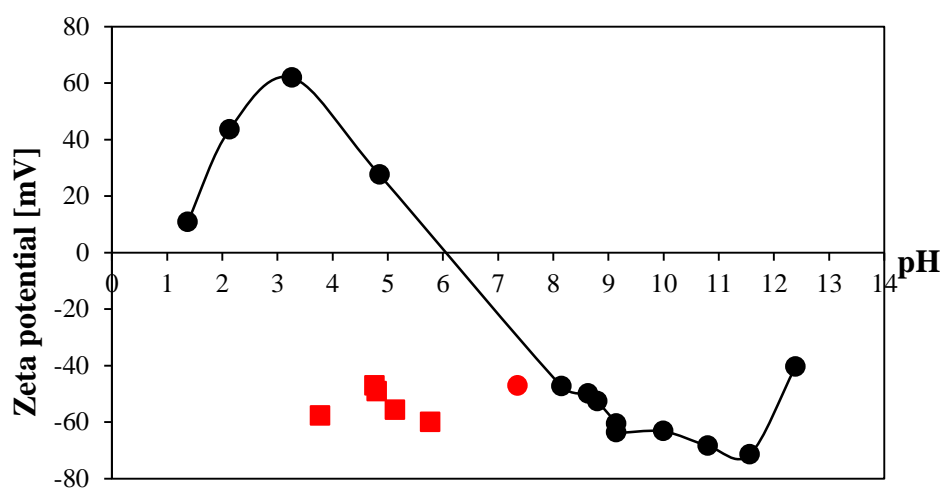


Fig. 2.2.3 H₂O₂ 溶液を用いて合成した粒子のゼータ電位測定結果

Fig. 2.2.3 より、合成したナノ粒子のゼータ電位は、H₂O₂ 添加量によらず全ての条件で負の値を示した。H₂O₂ 濃度 20wt%のサンプルは、測定開始と同時に電気分解反応が起き、電極表面に気体が発生した。そのため、有効な値は得られ

なかった。

また、Table 2.2.3 より、ナノ粒子合成時の溶液 pH とゼータ電位測定時の溶液 pH が大きく異なることがわかった。

2.2.4 XRD 分析

H₂O₂ 溶液を用いて合成した粒子の XRD 分析結果を Fig. 2.2.4 に示す。

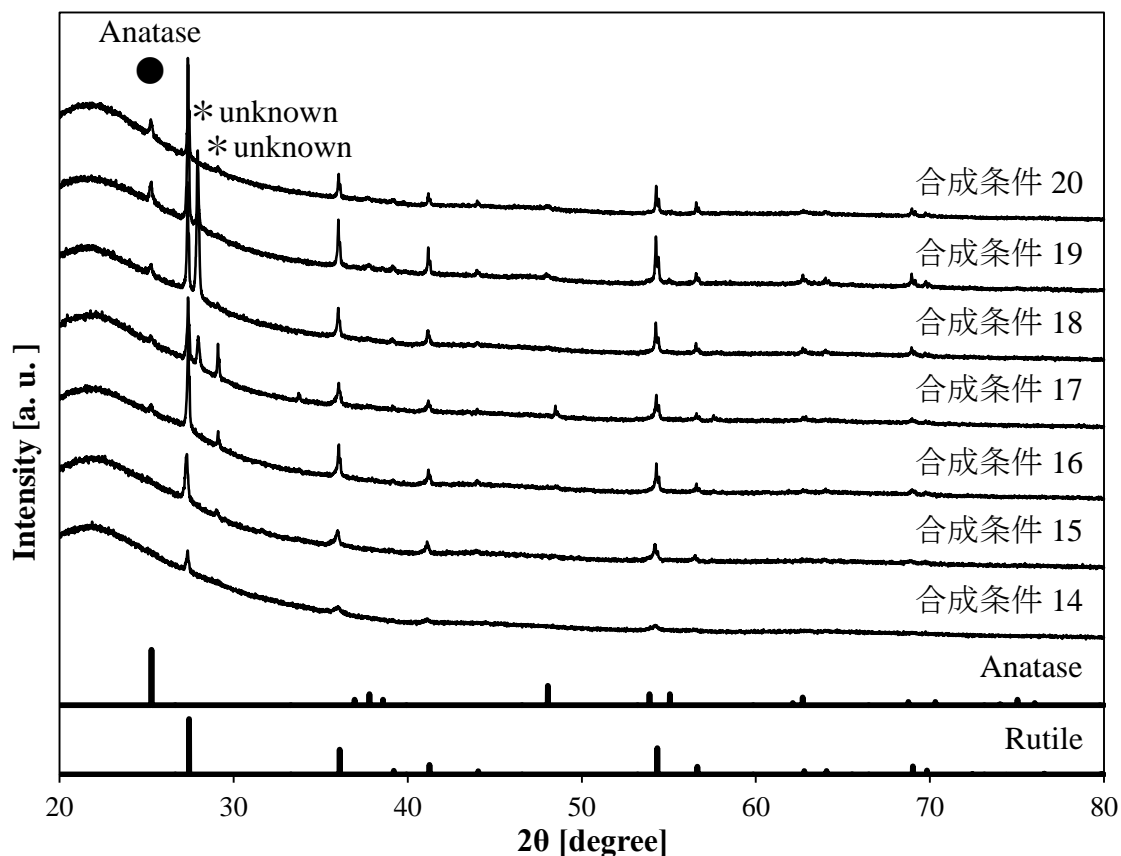


Fig. 2.2.4 H₂O₂ 溶液を用いて合成した粒子の XRD 測定結果

TiO₂ 結晶構造ファイル PDF 番号 : 00-004-0551(Rutile)

00-021-1272(Anatase)

超純水中で合成した粒子はルチル型 TiO₂ の単相であり、H₂O₂ 溶液中で合成した粒子はルチル型 TiO₂ のほかアナターゼ型 TiO₂ と未知相を含んだ。また、H₂O₂ 添加量の増加に伴い、アナターゼ型 TiO₂ ピークが増大することがわかった。

2.2.5 レーザーラマン顕微鏡観察

H_2O_2 溶液を用いて合成した粒子のレーザーラマン顕微鏡観察結果を Fig. 2.2.5.1～2.2.5.2 に示す。

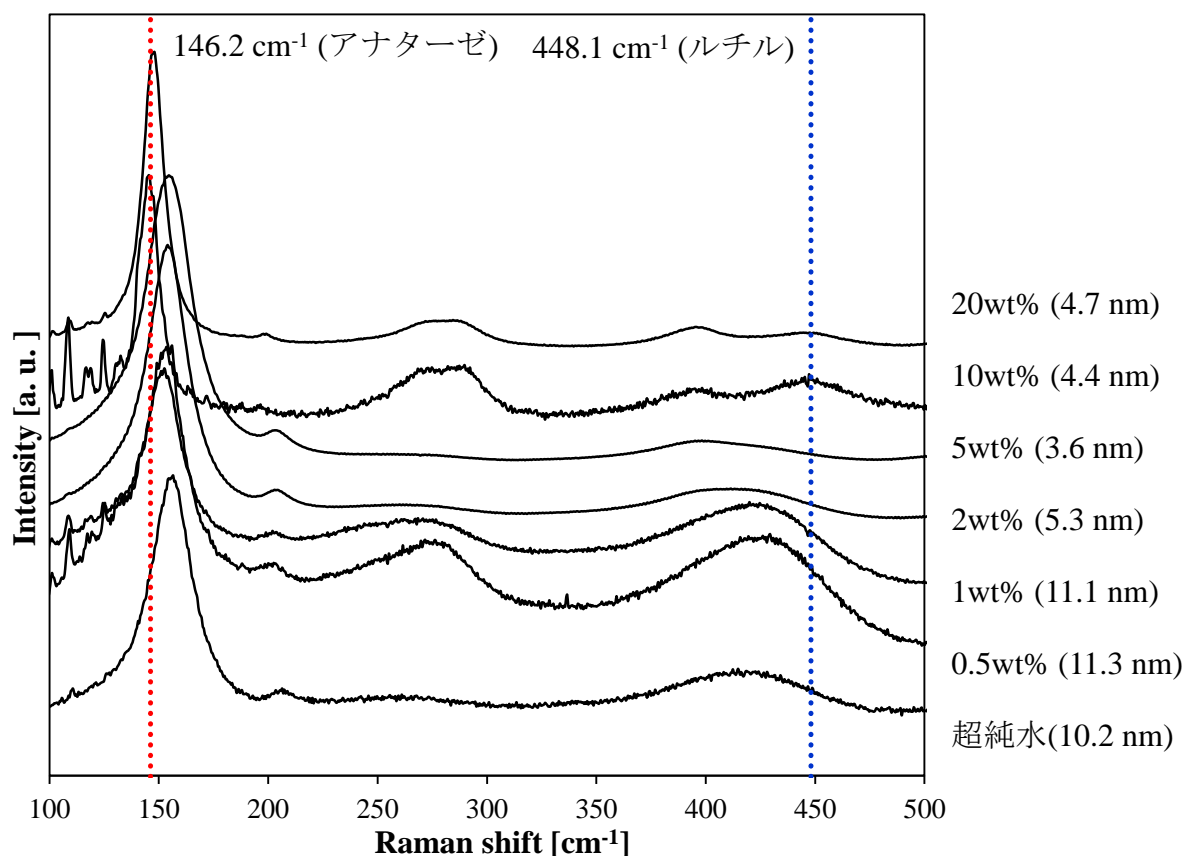


Fig. 2.2.5.1 H_2O_2 溶液を用いて合成した粒子のラマンスペクトル

ルチル型 TiO_2 を示す 448.1(E_g) cm^{-1} の位置、アナターゼ型 TiO_2 を示す 146.2(E_g) cm^{-1} の位置にそれぞれスペクトルが確認された。また、ルチル型 TiO_2 ピークが高波数側、アナターゼ型 TiO_2 ピークが低波数側へシフトした。

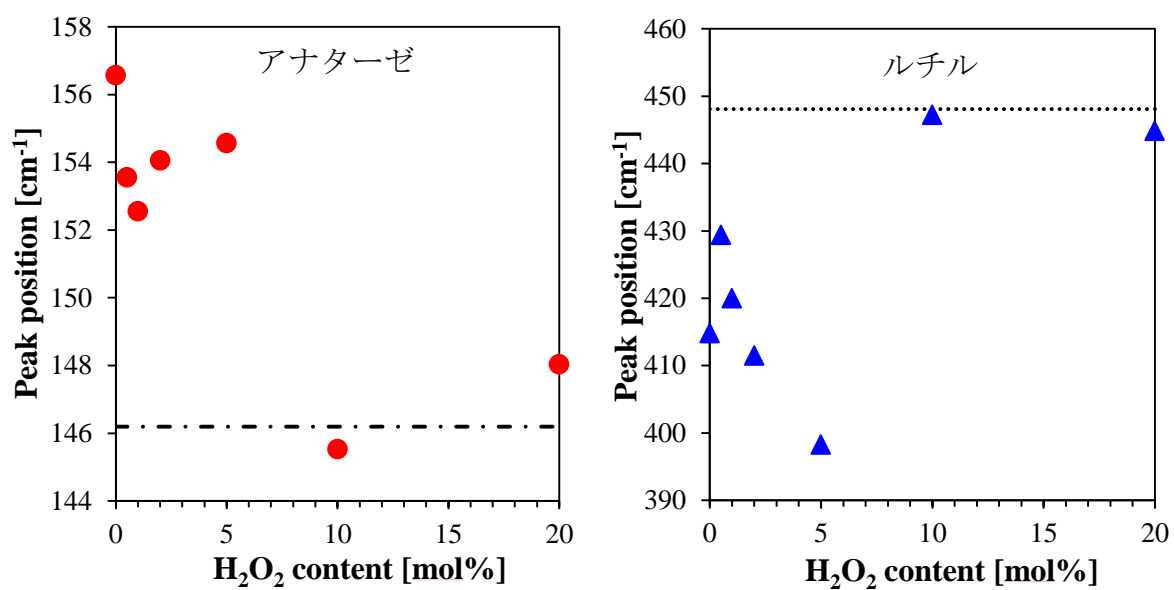


Fig. 2.2.5.2 H₂O₂ 溶液を用いて合成した TiO₂ 粒子のラマンシフト

H₂O₂ 添加量 10、20wt% 水溶液中で合成した粒子のラマンスペクトルピーク位置が文献値に近い値を示した。

2.2.6 結果と考察

合成粒子の分散性・粒径・粒子生成量について

Fig. 2.2.1.1～Fig. 2.2.1.7 より超純水及び 0.5wt%、1wt% H_2O_2 溶液中で合成した粒子は凝集していたが、 H_2O_2 添加量が増加すると粒子の分散性は高くなり、粒径の減少がみられた。また、Fig. 2.2.2 より、 H_2O_2 添加量の増加に伴い粒子生成量の減少が確認された。したがって、プラズマプルーム内の粒子密度が小さくなりクラスターの不均一粒成長が抑制されるため、 H_2O_2 添加量増加に伴い、生成する粒子径が低下したと考えられる。

Fig. 2.2.3 より、合成したナノ粒子のゼータ電位は、 H_2O_2 添加量によらず全ての条件で負の値を示した。これは、レーザーアブレーションによって引き起こされる H_2O_2 の解離反応が要因だと考えた。 H_2O_2 の解離反応は反応式(1)で示される。



この反応で発生する HO_2^- が TiO_2 粒子表面に吸着するため、 TiO_2 ナノ粒子表面は負に帯電する。そのため、合成粒子間に van der Waals 力を超える静電的反発力が働き、一次粒子が明確に確認できる程度に分散したと考えた。

粒子合成時とゼータ電位測定時の溶液 pH の変化について

Table 2.2.3 より、ナノ粒子合成時の溶液 pH とゼータ電位測定時の溶液 pH が大きく異なることがわかった。これは、レーザーアブレーションによって引き起こされる H_2O_2 の解離反応が要因だと考えた。前述したように、 H_2O_2 の解離反応は反応式(1)で示される。この反応で発生する HO_2^- は粒子表面に吸着し、ゼータ電位値に影響を与えるが、溶液中には H^+ が残るためナノ粒子合成時の溶液 pH に比べゼータ電位測定時の溶液 pH が低下したと考えた。

合成粒子の結晶相について

Fig. 2.2.4 より、超純水中で合成した粒子はルチル型 TiO_2 の単相であり、 H_2O_2 溶液中で合成した粒子はルチル型 TiO_2 のほかアナターゼ型 TiO_2 と未知相を含んだ。また、 H_2O_2 添加量の増加に伴い、アナターゼ型 TiO_2 ピークが増大することがわかった。

超純水および H_2O_2 溶液中で合成した粒子が主にルチル型 TiO_2 粒子から構成された要因は、第 2 章 2.1.4 結果と考察と同様に、 TiO_2 の結晶構造と核生成反応場であるプラズマブルーム内の反応雰囲気から説明することができる。

一方、 H_2O_2 溶液中で合成した粒子はルチル型 TiO_2 のほかアナターゼ型 TiO_2 を含んだ。また、 H_2O_2 添加量の増加に伴い、アナターゼ型 TiO_2 ピークが増大することがわかった。これは、 H_2O_2 の分解により反応雰囲気中の酸素分圧が上昇し、酸素空孔生成が抑制されたためであると考えた。

なお、高濃度硫酸酸性水溶液中で、硫酸チタン溶液を熱加水分解して得られる白色沈殿は、含水酸化チタンまたはメタチタン酸とよばれ、アナターゼ微結晶の集合体である^[6]。本結果でみられたアナターゼは含水酸化チタンの可能性もあるが、収量が低いため、熱重量測定による同定には至らなかった。

そこで、レーザーラマン顕微鏡観察より合成粒子中の酸素空孔濃度を評価した。Fig. 2.2.5 より、ルチル型 TiO_2 ピークが高波数側へ、アナターゼ型 TiO_2 ピークが低波数側へシフトすることが確認された。 TiO_2 結晶中の酸素空孔濃度が増加すると、ルチル型 TiO_2 ピークが高波数側へ、アナターゼ型 TiO_2 ピークは低波数側へシフトすることが知られている^[9]。したがって、 H_2O_2 添加量の増加に伴い、合成粒子中の酸素空孔濃度が減少する傾向にあることがわかった。また、 TiO_2 ラマンスペクトルピークは、粒径の減少に伴い高波数側へシフトし、ピー

ク強度が小さくなることがわかっている^[42]。しかしながら、本結果においては、ピークシフトと粒径との間に明確な相関はみられなかった。そのため、本結果でみられたピークシフトは、酸素空孔濃度減少が要因であると考えている。

以上より、 H_2O_2 添加による酸素空孔濃度抑制の効果を確認した。

第3章 Nb-doped TiO₂ ナノ粒子の合成

3.1 Nb-doped TiO₂ 焼結体について

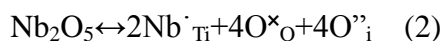
酸化チタン(TiO₂)の代表的な多形としてルチル(Rutile)、アナターゼ(Anatase)、ブルカイトの3種の結晶相があり、ルチル型は高い可視光透過性と紫外光遮蔽性、アナターゼ型は高い光触媒活性という異なる特性を示す。従って、TiO₂の応用には、相選択が重要である。

第2章 2.1.3 XRD 分析より、ターゲットに TiO₂ 焼結体を用いて超純水中で合成した場合、ルチル型 TiO₂ ナノ粒子が得られることが確認された。粒子合成が行われるプラズマプルーム内は低酸素分圧領域となっており、結晶中に酸素空孔の多い粒子が生成する。このような反応雰囲気下で粒成長したために酸素空孔受容性が高いルチル型 TiO₂ が生成されたものと考えられる。

そこで、結晶中の酸素空孔を埋めることにより、アナターゼ型 TiO₂ 粒子の生成が期待されると考えた。また、近年では、TiO₂ にニオブ(Nb)を添加することで、アナターゼ型粒子が合成され、光触媒活性が向上するという報告がある^[43-49]。

そこで、本研究では焼結体中に Nb₂O₅ を添加することにより電荷補償を利用し、酸素空孔生成抑制を試みた。

Nb⁵⁺のイオン半径は 0.64Å であり、Ti⁴⁺のイオン半径(0.61Å)と非常に近い値をもつ。そのため、Nb⁵⁺が TiO₂ 結晶中の Ti⁴⁺のサイトを置換し、反応式(2)で表される反応が進行し、全体で電荷補償が起こる。この反応を利用することで、結晶中の酸素空孔を埋めることができると考えた。



3.1.1 XRD 分析

Nb-doped TiO₂ 焼結体を粉砕して得た粉末の XRD 分析結果を Fig. 3.1 に示す。

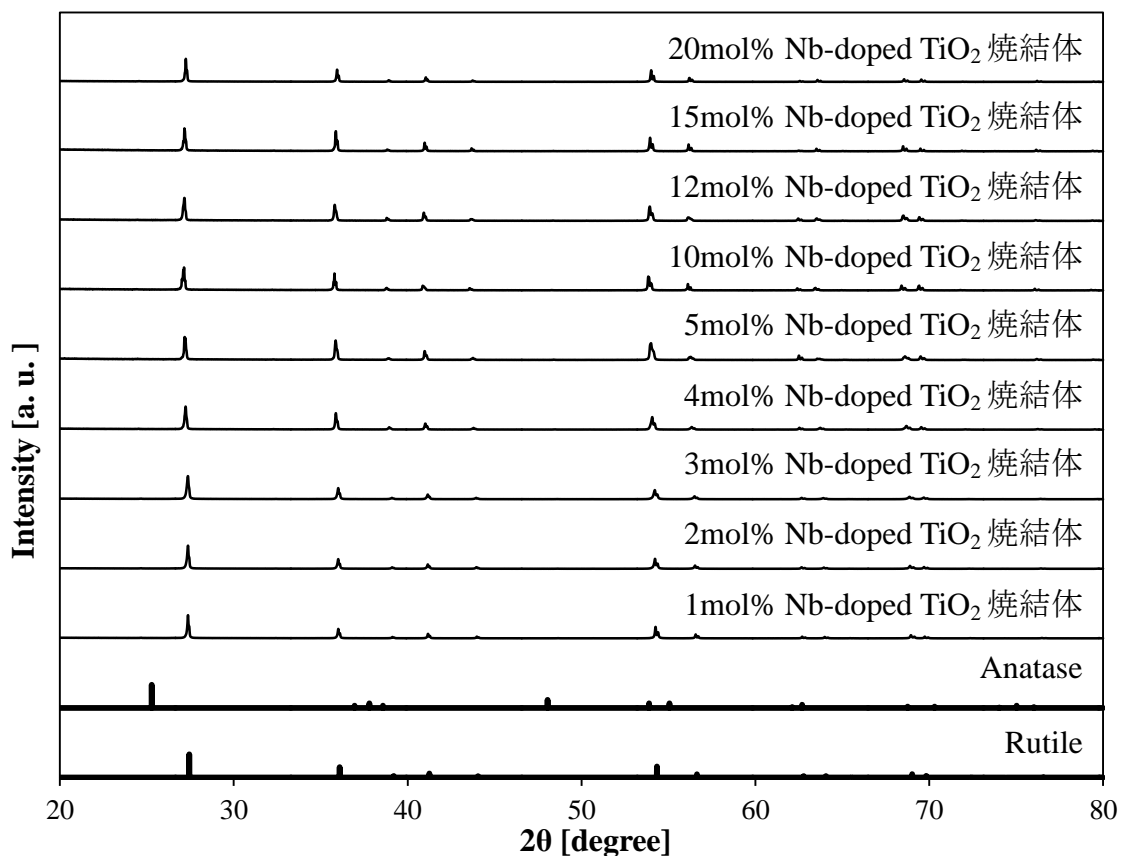


Fig. 3.1.1 Nb-doped TiO₂ 焼結体粉末の XRD 分析結果

TiO₂ 結晶構造ファイル PDF 番号：00-004-0551(Rutile)

00-021-1272(Anatase)

焼結体粉末は Nb 添加量によらずルチル型 TiO₂ 単相であった。ルチル型 TiO₂ ピークが低角側にシフトしており、かつ Nb₂O₅ ピークが見られないことから、TiO₂ 結晶中への Nb 固溶が確認された。

3.1.2 格子定数

Nb-doped TiO_2 焼結体粉末の XRD 分析結果より算出した格子定数を Fig. 3.2 に示す。

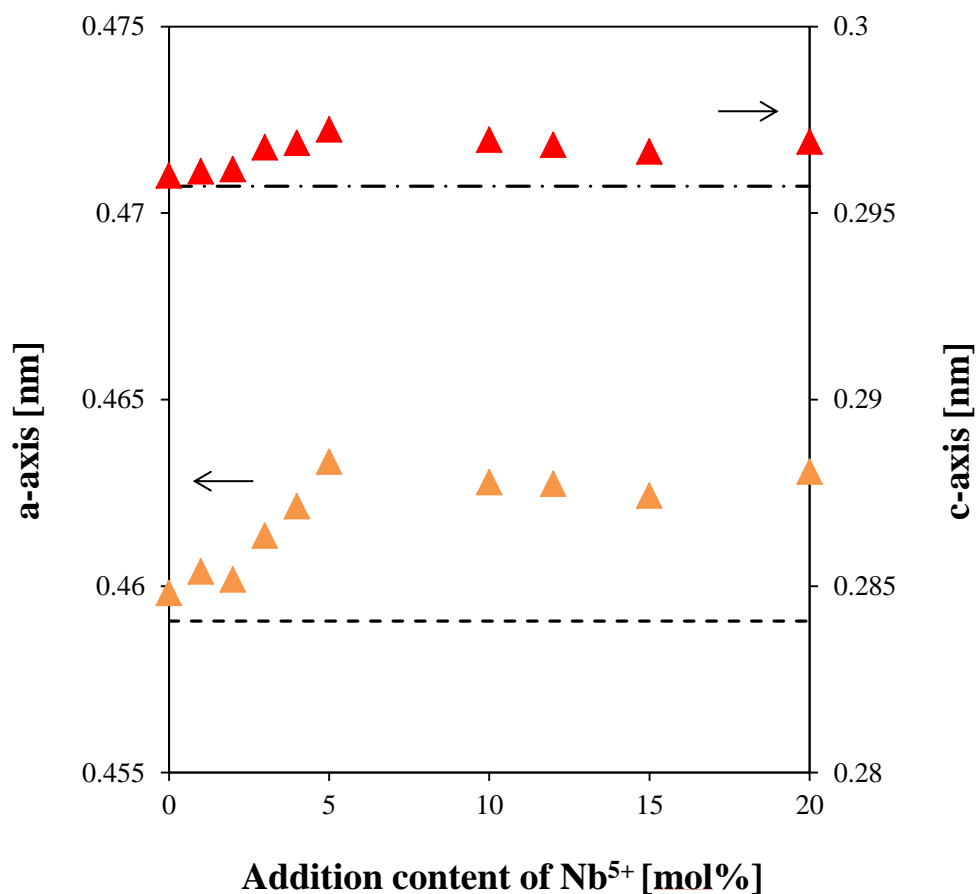


Fig. 3.1.2 Nb-doped TiO_2 焼結体粉末の格子定数

Nb-doped TiO_2 焼結体粉末の格子定数が上昇することからルチル型 TiO_2 結晶中への Nb 固溶が確認された。また、焼結体粉末の格子定数は、a 軸が 0.87 %、c 軸が 0.51 % まで上昇し、Nb 添加量 5mol% のとき、a 軸、c 軸ともに最大の格子定数を示した。

3.2 Nb-doped TiO₂ 焼結体を用いて合成した粒子について

本章では液相レーザーアブレーション法を用いて Nb ドープ TiO₂ ナノ粒子を合成し、Nb 添加量と生成相の関係を調べた。実験Ⅱ 3.1 XRD 分析より、ルチル型 TiO₂ 単相から構成されることが確認された Nb-doped TiO₂ 焼結体をターゲットに用いて粒子を合成した。合成条件を Table 3.2 に示す。

Table 3.2 合成条件

条件	ターゲット	レーザーパワー [mW]	溶液 pH	水深 [mm]
21	TiO ₂ 焼結体	130	9.7	10
22	1 mol% Nb-doped TiO ₂ 焼結体	130	8.6	10
23	2 mol% Nb-doped TiO ₂ 焼結体	130	7.3	10
24	3 mol% Nb-doped TiO ₂ 焼結体	130	7.3	10
25	4 mol% Nb-doped TiO ₂ 焼結体	130	6.9	10
26	5 mol% Nb-doped TiO ₂ 焼結体	130	9.8	10
27	10 mol% Nb-doped TiO ₂ 焼結体	130	8.6	10
28	12 mol% Nb-doped TiO ₂ 焼結体	130	7.8	10
29	15 mol% Nb-doped TiO ₂ 焼結体	130	7.1	10
30	20 mol% Nb-doped TiO ₂ 焼結体	130	6.7	10

3.2.1 TEM 観察・粒径測定

Nb-doped TiO_2 焼結体を用いて合成した粒子の TEM 写真及び平均粒径を Fig. 3.2.1.1~3.2.1.10 に示す。

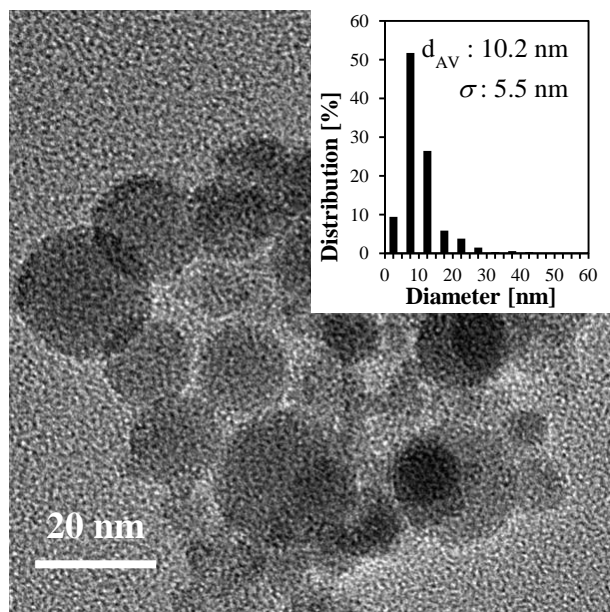


Fig. 3.2.1.1 合成条件 21

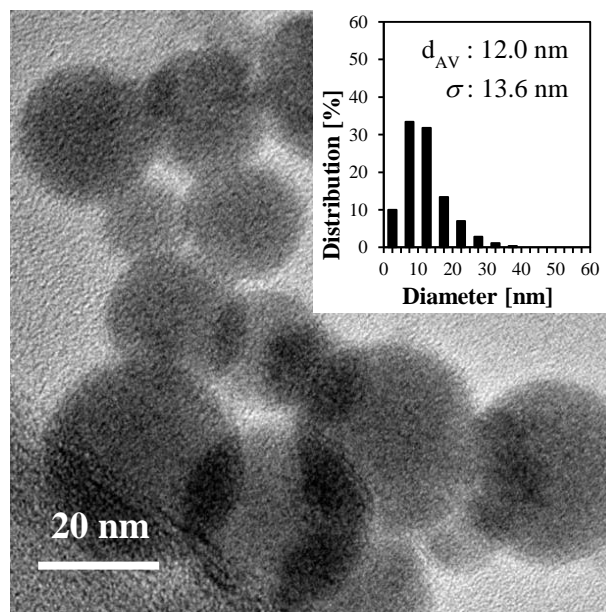


Fig. 3.2.1.2 合成条件 22

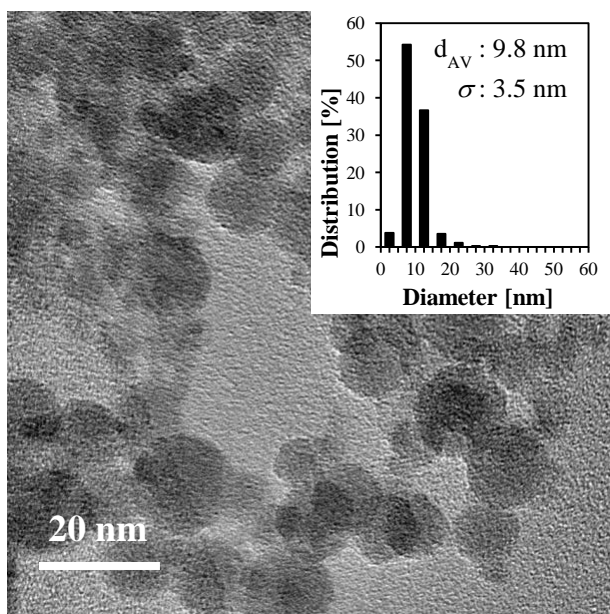


Fig. 3.2.1.3 合成条件 23

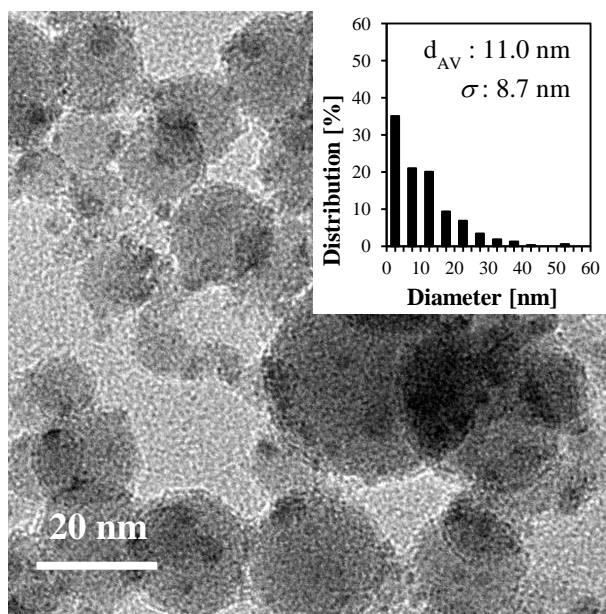


Fig. 3.2.1.4 合成条件 24

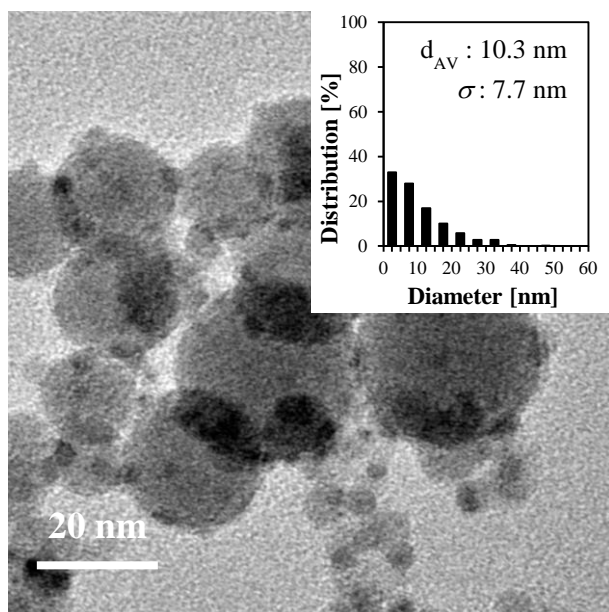


Fig. 3.2.1.5 合成条件 25

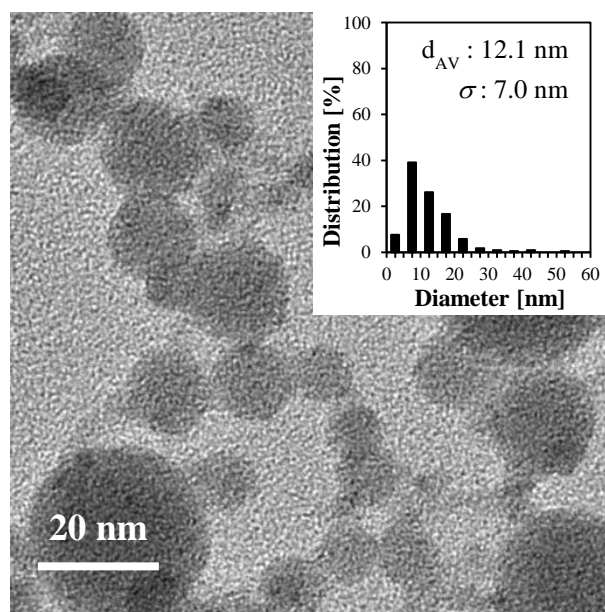


Fig. 3.2.1.6 合成条件 26

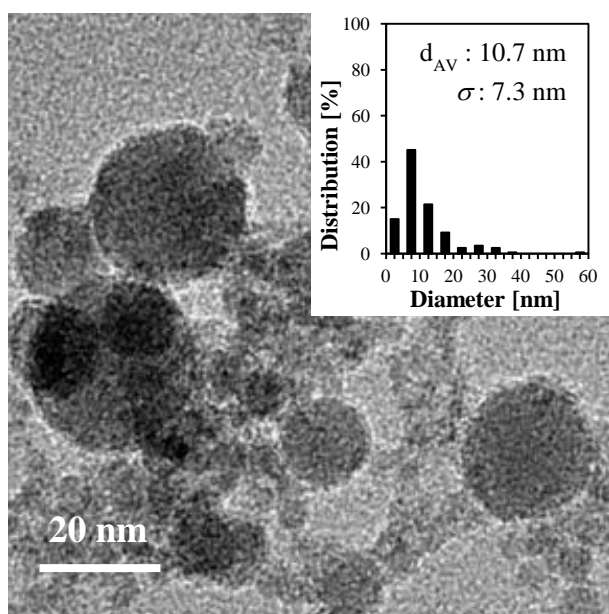


Fig. 3.2.1.7 合成条件 27

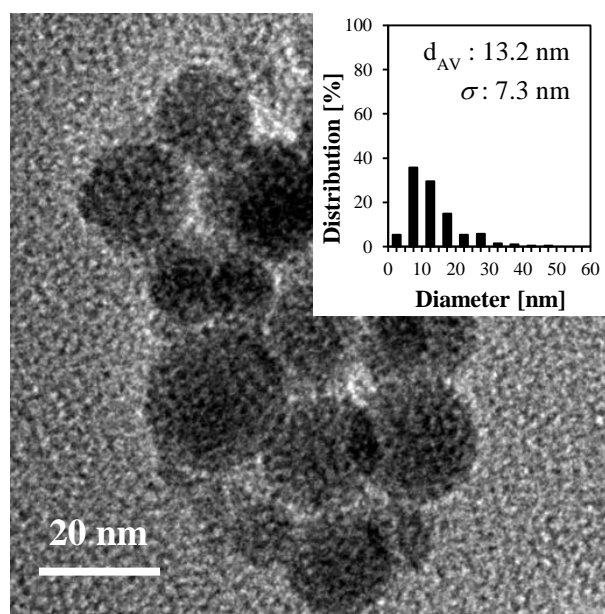


Fig. 3.2.1.8 合成条件 28

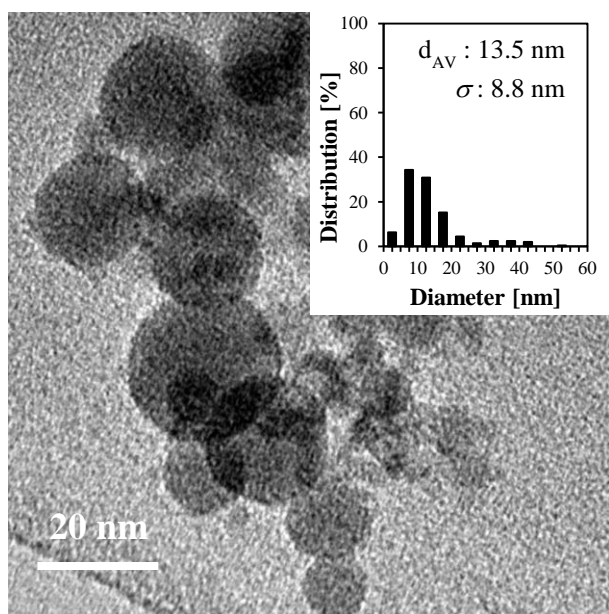


Fig. 3.2.1.9 合成条件 29

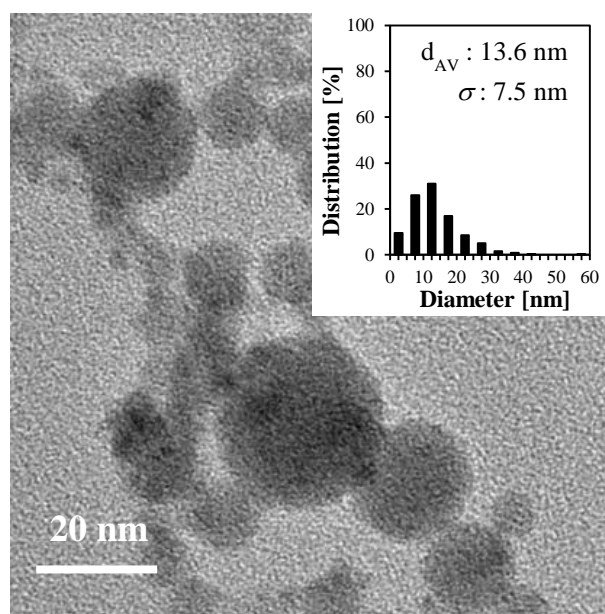


Fig. 3.2.1.10 合成条件 30

得られた粒子は全て球状ナノ粒子であり、一次粒子が明確にみられた。また、焼結体相対密度の増加に伴い、粒径が減少する傾向にあることが分かった。

3.2.2 吸光度測定

Nb-doped TiO₂ 焼結体を用いて合成した粒子の吸光度測定結果を Fig. 3.2.2 に示す。

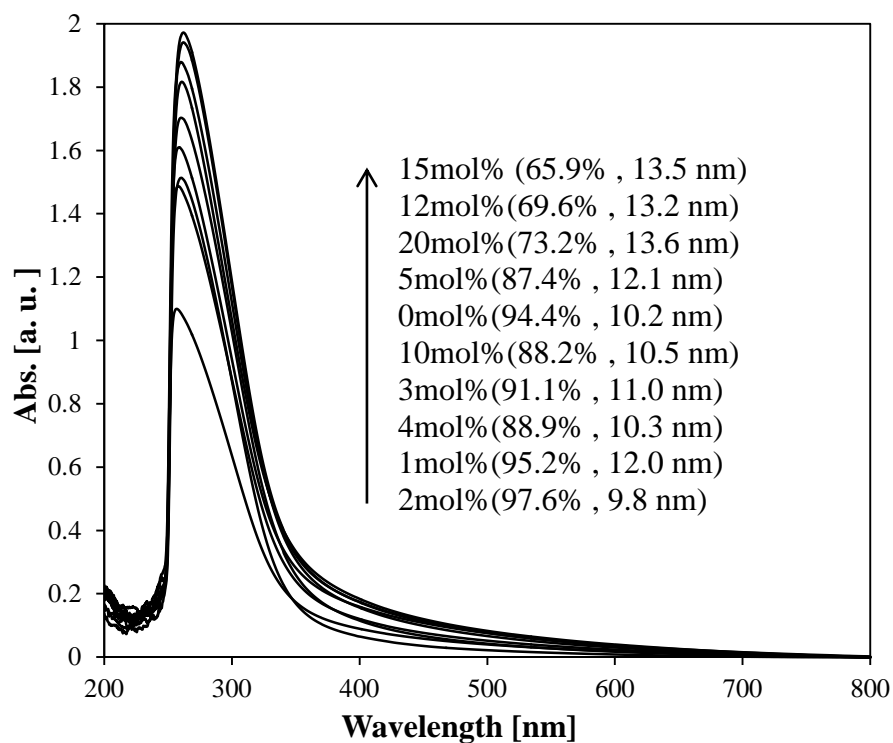


Fig. 3.2.2 Nb-doped TiO₂ 焼結体を用いて合成した粒子の吸光度測定結果

Nb 添加量と吸光度に相関はみられなかった。焼結体相対密度の低下に伴い吸光度が上昇することから、低相対密度の焼結体はアブレーションしやすい傾向にあることが確認された。

3.2.3 ゼータ電位測定

Nb-doped TiO₂ 焼結体を用いて合成した粒子のゼータ電位測定結果を Table 3.2.3 および Fig. 3.2.3 に示す。

Table 3.2.3 Nb-doped TiO₂ 焼結体を用いて合成した粒子のゼータ電位測定結果

条件	Nb ₂ O ₅ 濃度 [mol%]	粒子合成時の 溶液 pH	ゼータ電位測定時の 溶液 pH	ゼータ電位 [mV]
21	0	9.68	8.06	-57.9
22	1	8.64	8.76	-56.8
23	2	7.30	8.64	-51.3
24	3	7.32	8.74	-56.7
25	4	6.88	8.85	-59.4
26	5	9.80	8.77	-59.1
27	10	8.56	8.51	-58.2
28	12	7.78	7.90	-51.6
29	15	7.08	8.23	-57.2
30	20	6.74	8.53	-52.2

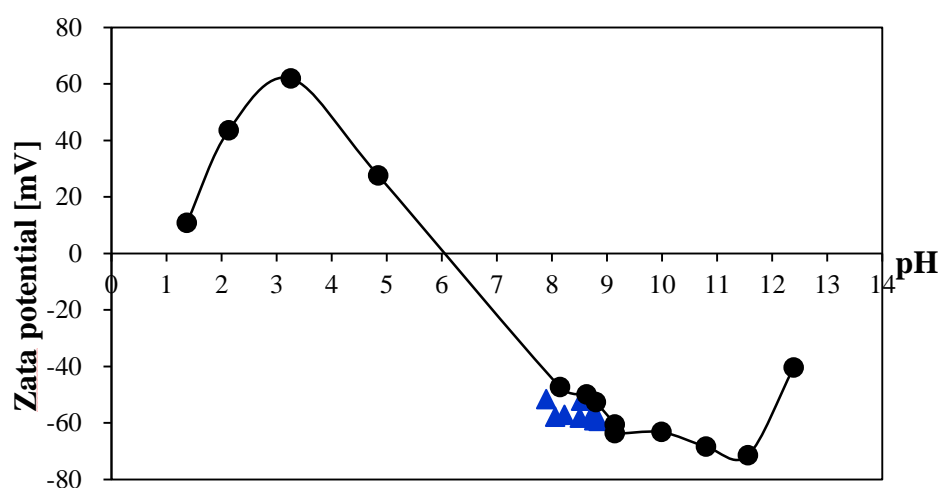


Fig. 3.2.3 Nb-doped TiO₂ 焼結体を用いて合成した粒子のゼータ電位測定結果

Fig. 3.2.3 より、合成したナノ粒子のゼータ電位は、Nb₂O₅ 添加量によらず全

ての条件で負の値を示した。

また、Table 3.2.3 より、ナノ粒子合成時の溶液 pH とゼータ電位測定時の溶液 pH が大きく異なることがわかった。

3.2.4 XRD 分析

Nb-doped TiO_2 焼結体を用いて合成した粒子の XRD 分析結果を Fig. 3.2.4 に示す。

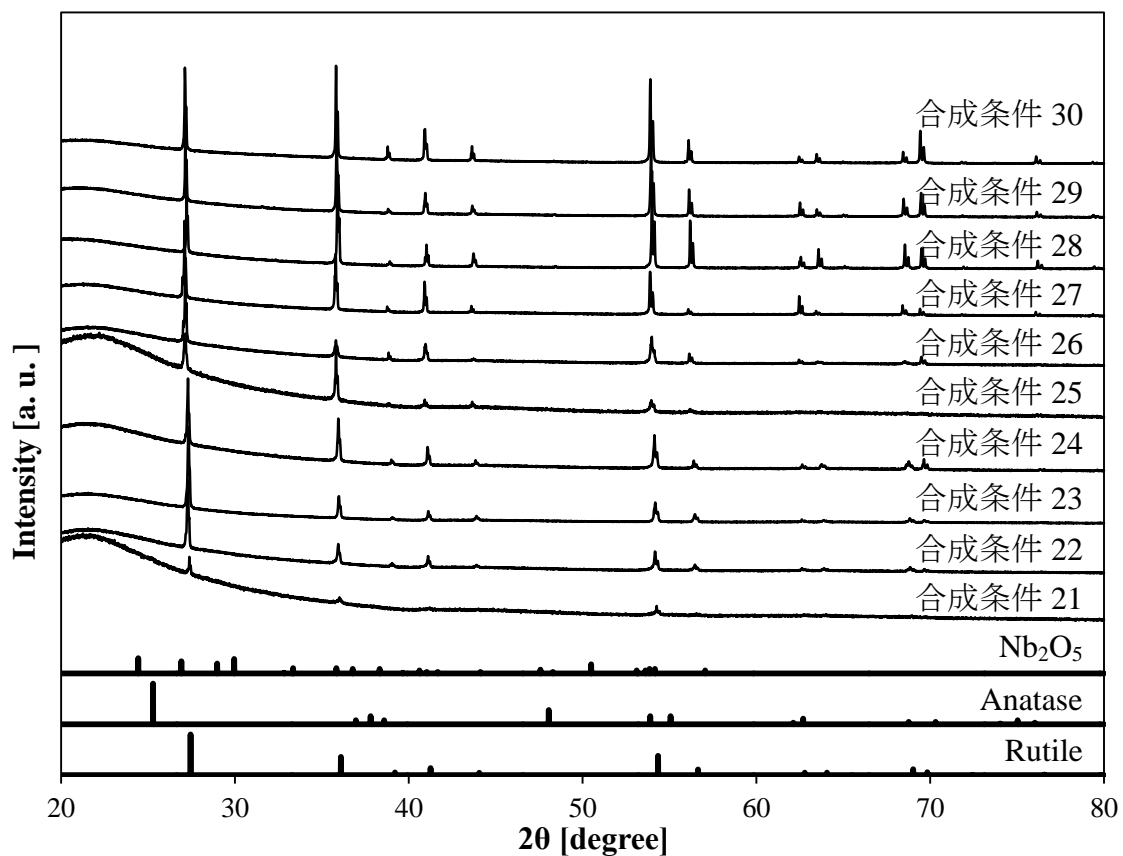


Fig. 3.2.4 Nb-doped TiO_2 焼結体を用いて合成した粒子の XRD 分析結果

TiO_2 結晶構造ファイル PDF 番号 : 00-004-0551(Rutile)

00-021-1272(Anatase)

00-016-0053(Nb_2O_5)

Nb 添加量 0～20 mol% の焼結体を用いて合成した粒子はルチル型 TiO_2 単相であった。

3.2.5 格子定数

Nb-doped TiO_2 焼結体を用いて合成した粒子の XRD 分析結果より算出した格子定数を Fig. 3.2.5 に示す。

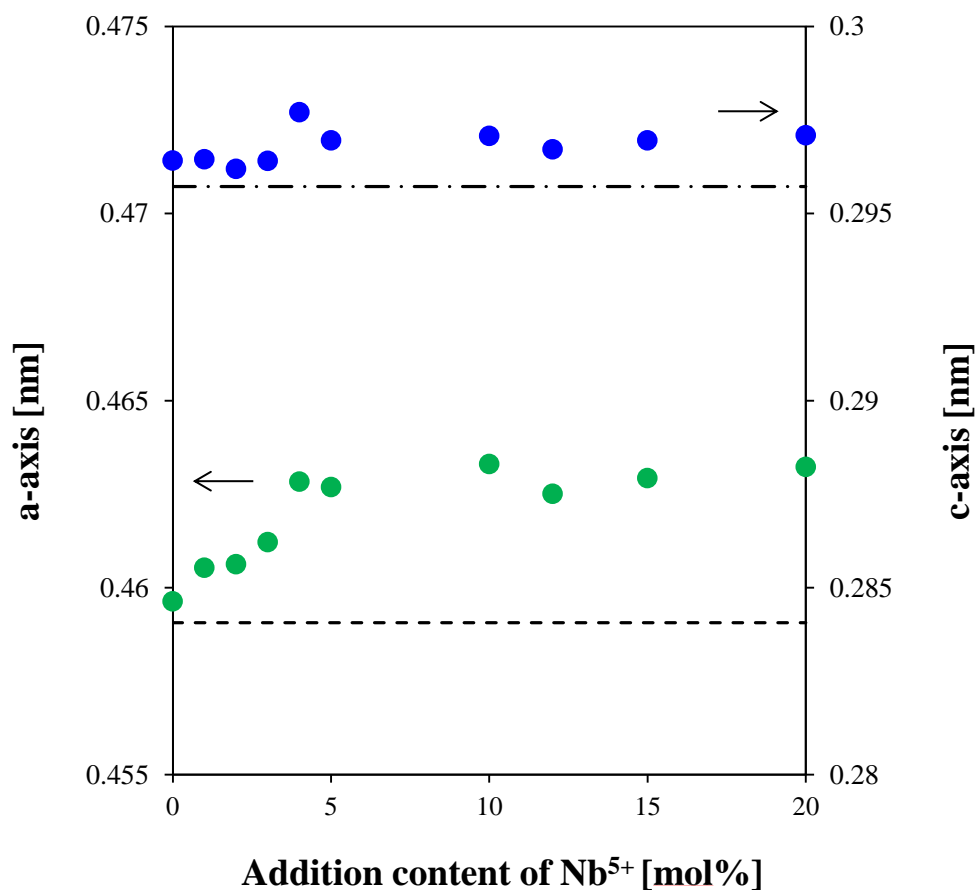


Fig. 3.2.5 Nb-doped TiO_2 焼結体を用いて合成した粒子の格子定数

Nb-doped TiO_2 粒子の格子定数が上昇することからルチル型 TiO_2 結晶中への Nb 固溶が確認された。また、合成粒子の格子定数は、a 軸が 0.92 %、c 軸が 0.67 % まで上昇し、a 軸は Nb 添加量 10mol% のときに最大の格子定数を示し、c 軸は Nb 添加量 4mol% のときに最大の格子定数を示した。

3.2.6 結果と考察

合成粒子の分散性・粒径・粒子生成量について

Fig. 3.2.1.1～3.2.1.10 より、得られた粒子は全て球状ナノ粒子であり、一次粒子が明確にみられた。また、焼結体相対密度の増加に伴い、粒径が減少する傾向にあることが分かった。粒径に影響を与える要因として、液相プロセス段階ではゼータ電位、気相プロセス段階では粒子生成量があげられる。Table 3.2.3、Fig. 3.2.3 から明らかなように、合成粒子のゼータ電位は全ての条件で負の値を示し、その値に大きな差はみられない。しかし、Fig. 3.2.2 より、Nb 添加量と吸光度に明確な相関はみられないものの、焼結体相対密度の増加に伴い吸光度が低下し、粒径が減少する傾向にあることから、粒子生成量が粒径変化に寄与していると考えられる。プラズマプルーム内の粒子密度が大きくなりクラスターの不均一粒成長が促進されるため、焼結体相対密度の増加に伴い、生成する粒子径が低下したと考えた。

粒子合成時とゼータ電位測定時の溶液 pH の変化について

Table 3.2.3 より、ナノ粒子合成時の溶液 pH とゼータ電位測定時の溶液 pH が大きく異なることがわかった。実験 I 1.2 においてにも同様の pH 変化がみられたことより、pH 調整剤(HCl)や Nb を除いた酸化チタン由来の Ti-O 種と超純水由来のイオン種(H^+ 、 OH^-)間の反応が要因だと考えた。

合成粒子の結晶相・格子定数について

Fig. 3.2.4 より、Nb 添加量 0～20 mol% の焼結体を用いて合成した粒子はルチル型 TiO_2 単相であった。

Zhang らは、液相レーザーアブレーション法同様に高温プロセスを含む高周波

熱プラズマ法により合成された高濃度 Nb-doped TiO_2 ナノ粒子は、高酸素分圧雰囲気下で反応が進むため、準安定相であるアナターゼ型 TiO_2 が主成分であることを報告した^[7]。

一方、本研究で得られた Nb-doped TiO_2 粒子はルチル型 TiO_2 単相であった。熱プラズマ法同様に高温プロセスを経て粒成長するにも関わらず、ルチル型 TiO_2 粒子が生成した要因は、第 1 章 2.1.4 結果と考察と同様に、 TiO_2 の結晶構造と核生成反応場であるプラズマプルーム内の反応雰囲気から説明することができる。

また、Fig. 3.2.4 より、Nb 添加量の増加に伴い、ルチル型 TiO_2 ピークが低角側へシフトすることから、Nb がルチル型 TiO_2 結晶中へ固溶したと考えられる。さらに、Fig. 3.2.5 より、Nb 添加量の増加に伴い、Nb-doped TiO_2 粒子の格子定数が上昇することから、ルチル型 TiO_2 結晶中への Nb 固溶が確認された。また、合成粒子の格子定数は、a 軸が 0.92 %、c 軸が 0.67 % まで上昇し、a 軸は Nb 添加量 10mol% のときに最大の格子定数を示し、c 軸は Nb 添加量 4mol% のときに最大の格子定数を示した。格子定数変化の様子から、Nb 添加量最大 10mol% が Nb 固溶限だと考えられるが、XRD 分析結果では Nb 添加量 20mol% においても Nb_2O_5 ピークは確認されなかった。したがって、本結果における Nb 固溶限は 20mol% と判断した。 TiO_2 - Nb_2O_5 全率固溶系相図^[50]から Nb 固溶限は約 18mol% となっており、本結果ではそれを超える Nb 固溶が確認された。

なお、格子定数が一定値を示す要因は、 TiO_2 結晶中の格子緩和や Nb^{4+} による置換が考えられる。 TiO_2 結晶中の格子欠陥量が多い場合、格子緩和が起きるため Nb が固溶しても TiO_2 結晶の格子定数は変化しない。また、Nb イオン価数が Nb^{4+} の状態で TiO_2 結晶中の Ti サイトを置換している場合、ルチル型の NbO_2 を形成するため、格子定数は変化しない。格子定数が一定値を示すにも関わらず、

Nb₂O₅ ピークが確認されなかった要因は以上の 2 点が考えられる。

さらに、Fig. 3.1.2、Fig. 3.2.5 より、Nb-doped TiO₂ 焼結体粉末の格子定数および、Nb-doped TiO₂ 焼結体を用いて合成した粒子の格子定数は同様の变化を示すことがわかった。これより、Nb がナノ粒子中に高濃度に固溶していることが確認された。Nb₂O₅ の核生成温度は、TiO₂ に比べ約 400°C 低いことがわかっている^[51]。したがって、アナターゼ型 TiO₂ 核が優先的に生成され、それに続いて Nb₂O₅ が凝縮する。その後の粒子成長プロセスにおいて Nb が均質に固溶し、低酸素分圧が要因のルチル型 TiO₂ の生成が行われる。以上のようなプロセスにより、Nb が均質に固溶した Nb-doped TiO₂ ナノ粒子が生成したと考えられる。

第4章 結論

4.1 まとめ

本研究では、液相レーザーアブレーション法による TiO_2 粒子合成における分散性制御および生成相制御を試みた。

液相レーザーアブレーション法を用いて TiO_2 ナノ粒子、Nb-doped TiO_2 ナノ粒子を合成できた。 TiO_2 焼結体を用いて超純水中で合成した粒子は、ルチル型 TiO_2 単相であり、最も分散性に優れることがわかった。また、 TiO_2 焼結体を用いて H_2O_2 水溶液中で合成した粒子は、ルチル型 TiO_2 のほか、アナターゼ型 TiO_2 を含んだ。 H_2O_2 添加量の増加に伴い、分散性が向上し、平均粒径が減少する傾向にあることがわかった。Nb-doped TiO_2 焼結体を用いて超純水中で合成した粒子はルチル型 TiO_2 単相であることがわかった。

以上より、合成溶液として超純水および H_2O_2 水溶液を用いた場合、分散性の高い粒子が得られることが明らかになった。また、 H_2O_2 添加による酸素空孔抑制効果が確認できた。

4.2 参考文献

- [1] G. W. Yang, Prog. Mater. Sci. 53 (2007) 648–698.
- [2] C. H. Liang, Y. Shimizu, T. Sasaki, and N. Koshizaki, Appl. Phys. A 80 (2005) 819.
- [3] P. Jafarkhani, S. Dadras, M. J. Torkamany, and J. Sabbaghzadeh, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 3817.
- [4] F. Barreca, N. Acacia, E. Barletta, D. Spadaro, G. Currò, and F. Neri, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 6408.
- [5] 石橋賢一，窪田吉信編著 “身近なナノテク酸化チタン・酸化亜鉛を知る” (2007)
- [6] 清野学著“酸化チタン 物性と応用技術”(1991)
- [7] C. Zhang, M. Ikeda, T. Uchikoshi, J.-G. Li, T. Watanabe, and T. Ishigaki, J. Mater. Res. 26 (2011) 658-671.
- [8] Y. Li, T. Ishigaki, Journal of Crystal Growth 242 (2002) 511-516.
- [9] X. H. Wang et al., J. AM. CHEM. SOC. 127(2005) 10982-10990.
- [10] Skapski, A. S. Acta Metall. 4 (1956) 583-585.
- [11] J. Lam et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 16 (2014) 963-973.
- [12] F. Mafuné, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow and H. Sawabe, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 9111-9117.
- [13] F. Mafuné, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow and H. Sawabe, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 5114.
- [14] T. Tsuji, M. Watanabe and M. Tsuji, Appl. Surf. Sci. 211 (2003) 189.
- [15] T. Sakka, K. Saito and Y. H. Ogata, Appl. Surf. Sci. 197-198 (2002) 246.
- [16] G. W. Yang, J. B. Wang and Q. X. Liu, J. Phys. Condens. Matter 10 (1998) 7923.

- [17] P. Liu, Y. L. Cao, H. Cui, X. Y. Chen, and G. W. Yang, Chem. Mater. 20 (2008) 494.
- [18] X. Y. Chen, H. Cui, P. Liu and G. W. Yang, Chem. Mater. 20 (2008) 2035.
- [19] N. Takada, T. Nakano and K. Sasaki, Appl. Surf. Sci. 255 (2009) 9572.
- [20] Y. -H. Chen, C. -S. Yeh, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 197 (2002) 133-139.
- [21] M. SUGIYAMA et al., Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 41 (2002) 4666-4674.
- [22] C. Liang et al., J. Mater. Res., Vol. 19, No. 5, May (2004) 1551-1557.
- [23] A. ABDOLVAND et al., Appl. Phys. A 91 (2008) 365-368.
- [24] C. H. LIANG et al., Appl. Phys. A 80 (2005) 819-822.
- [25] M. Wei, Y. Konishi and H. Arakawa, J. Mater Sci. (2007) 42: 529-533.
- [26] C. He et al., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 191 (2007) 66-73.
- [27] H. Zeng et al., J. Phys. Chem. B 109 (2005) 18260-18266.
- [28] A. Kebede et al., Lasers Med Sci DOI 10. 10007/s10103-012-1106-3
- [29] S.-Warkocka et al., Nanoscale Research Letters (2011) 6: 226.
- [30] K. Amikura et al., Applied Surface Science 254 (2008) 6976-6982.
- [31] G. Cristoforetti et al., Applied Surface Science 258 (2012) 3289-3297.
- [32] Kabashin et al., J. Phys. Chem. B, Vol. 107, No. 19 (2003) 4527-4531.
- [33] A. Iwabuchi et al., J. Phys. Chem. B (2004) 108, 10863-10871.
- [34] B. Kumar et al., J. Appl. Phys. 110 (2011) 074903.
- [35] A. S. Barnard and L. A. Curtiss Nano Lett., Vol. 5, No. 7 (2005) 1261-1266
- [36] Azuchi Harano, et al., Journal of Nanoparticles Research 4 (2002) 215-219.
- [37] Michael P. Finnegan et al., J. phys. Chem. C, Vol. 111, No. 5 (2007) 1962-1968.

- [38] アーサー・L.シャウローほか著 サイエンティフィック・アメリカン編
“レーザーの原理と性質”(1973).
- [39] 谷口誠治 LSSN (2011) No. 277 0914～9805
- [40] 打越哲郎 セラミックス 49 (2014) No. 4
- [41] N. Sato, M. Matsuda, M. Yoshinaga, T. Nakamura, S. Sato, A. Muramatsu,
Springer, (2009) 52:1592-1597
- [42] H. C. Choi et al., Vibrational Spectroscopy 37 (2005) 33-38.
- [43] N. Serpone, D. Lawless, J. Disdier, and J.-M. Herrmann, Langmuir 10 (1994) 643.
- [44] L. E. Depero, L. Sangaletti, B. Allieri, E. Bontempi, R. Salari, M. Zocchi, C.
Casale, and M. Notaro, J. Mater. Res. 13 (1998) 1644.
- [45] S. Klosek and D. Raftery, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 2819.
- [46] Y. Furubayashi et al., Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 252101.
- [47] A. M. Ruiz, G. Dezanneau, J. Arbiol, A. Cornet, and J. R. Morante, Chem. Mater.
16 (2004) 862.
- [48] M. Hirano and Y. Ichihashi, J. Mater. Sci. 44 (2009) 6135.
- [49] Y. Liu, J. M. Szeifert, J. M. Feckl, B. Mandlmeier, J. Rathousky, O. Hayden, D.
Fattakhova-Rohlfing, and T. Bein, ACS Nano 4 (2010) 5373
- [50] R. S. Roth and L. W. Coughanour, J. research. Natl. Bur. Standards, 55 [4] 211
(1955); RP2621
- [51] C. Zhang, 平成 23 年東京工業大学大学院博士課程博士論文 (2011).

4.3 研究業績

修士 2 年間で参加した学会を以下に記した。

4.3.1 シンポジウム「液相高密度エネルギーナノ反応場」

pH を変化させた水溶液中のレーザーアブレーションにより合成した酸化チタンナノ粒子

開催日程：2013 年 8 月 8 日、9 日

開催会場：産業技術総合研究所 臨界副都心センター 別館 11 階 第一会議室

4.3.2 第 26 回 プラズマ材料科学シンポジウム

Titanium oxide nanoparticles synthesized by laser ablation in aqueous solution of various pH

開催日程：2013 年 9 月 23 日～24 日

開催会場：九州大学医学部 百年講堂

4.3.3 第 52 回 セラミックス基礎科学討論会

液相レーザーアブレーション法による Nb ドープ TiO₂ ナノ粒子の合成

開催日程：2014 年 1 月 9 日～10 日

開催会場：ウインクあいち(名古屋市)

3.4 3rd Conference on Advanced Nanoparticle Generation and Excitation by Lasers in Liquids

Nb-doped titanium oxide nanoparticles synthesized by laser ablation in liquid

開催日程：May 19-21, 2014

開催会場：Matsuyama, Japan

4.3.5 第 53 回 セラミックス基礎科学討論会

H₂O₂ 添加水中の液相レーザーアブレーション法による TiO₂ ナノ粒子の合成

開催日程：2015 年 1 月 8 日～9 日

開催会場：京都テルサ(京都市)

4.4 謝辞

本研究は、筆者が法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程において、石垣研究室にて行われました。本論文をまとめるにあたり、多くの方々のご指導やご助言を頂いたことに改めて感謝の意を表し、謝辞とさせていただきます。

法政大学生命科学部環境応用化学科 石垣隆正教授には、研究室配属から今日に至るまで、親切かつ丁寧なご指導をいただきました。深く敬意を表すると共に、心よりお礼申し上げます。

法政大学生命科学部環境応用化学科 緒方啓典教授には、本論文の審査過程において貴重なご教示とご助言をいただきました。深く敬意を表すると共に、心よりお礼申し上げます。

本学 生命科学部環境応用化学科 特認教育技術員 服部里絵氏には研究活動のみならず、研究室での生活に関して丁寧なご指導をいただきました。心よりお礼申し上げます。

本学 理工学合研究科応用化学専攻修士課程 1年 志田守氏には、共同実験者として活発な議論を交わし、様々な作業を共に行いました。心よりお礼申し上げます。

そして、これまで充実した学生生活を共に過ごした中田祐介氏、則道子氏、山崎歩氏および同級生諸氏、後輩一同、卒業生の方々に心よりお礼申し上げます。

以上述べました方々および、ご氏名を挙げることを略させて頂きました方々に心よりお礼申し上げます。

2015 年 3 月 渡部 明日香